
1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1863.

Paris. — Imprimerie de Mallet-Bachelier, rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT,
REGNAULT.

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE
Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SÉRIE. — TOME LXIX.

PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER
RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

1863

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

CHIMIQUES ET CRISTALLOGRAPHIQUES

SUR LES TUNGSTATES, LES FLUOTUNGSTATES ET LES SILICOTUNGSTATES;

PAR M. C. MARIGNAC,
Professeur à l'Académie de Genève.

Mon but, en commençant ce travail, était d'étudier la série des fluotungstates, soit pour les comparer aux autres séries de fluorures doubles que j'ai déjà fait connaître, soit surtout pour avoir dans ces composés de nouveaux termes de comparaison pour des études que je me propose de faire, si je puis me procurer les matériaux nécessaires, sur les fluorures doubles du tantale et des métaux analogues.

Mais, pour préparer les fluotungstates, j'avais besoin des tungstates, et il m'était nécessaire de connaître la constitution de ces sels. Or, quand j'ai voulu m'en rendre compte d'après les divers Mémoires qui avaient été publiés sur ce sujet, j'ai trouvé de telles discordances, non-seulement dans les formules, mais même dans les analyses de sels dont il est cependant impossible de méconnaître l'identité (1),

(1) Ainsi le tungstate d'ammoniaque aciculaire, qui se forme constamment par l'action de l'ammoniaque sur l'acide tungstique brut, et dont tous les auteurs donnent une description à peu près identique, après avoir été considéré par Berzélius et par Anthon comme un bitungstate, a reçu dans

que j'ai dû renoncer à tirer une conclusion de ces travaux antérieurs et déterminer directement leur composition. J'ai été amené ainsi peu à peu à refaire presque complétement l'étude des tungstates, et je ne crois pas inutile d'en faire connaître les résultats.

Toutefois, pendant que je m'occupais de ces recherches, et lorsqu'elles étaient déjà assez avancées, il a paru sur ce sujet un Mémoire de M. Scheibler (1), de la plus haute importance. Non-seulement ce travail porte en lui-même le cachet de l'étude la plus consciencieuse, mais la concordance des résultats analytiques obtenus par ce chimiste avec quelques-uns de ceux qu'indiquaient des Mémoires antérieurs, et particulièrement avec ceux de M. Lotz (2), a montré de quel côté se trouvait la vérité et fait ainsi disparaître en grande partie l'incertitude.

Si le Mémoire de M. Scheibler avait paru deux ans plus tôt, je n'aurais probablement pas songé à répéter les analyses des tungstates ; mais, au point où j'en étais arrivé, je n'ai pas cru devoir renoncer à compléter mon travail, et je ne pense même pas devoir m'abstenir d'en publier les principaux résultats.

Lorsqu'un sujet a donné lieu à autant d'affirmations contradictoires que celui de la constitution des tungstates, il n'est pas inutile que, de plusieurs côtés différents, vienne la constatation des faits qui ont été controversés, afin que la conclusion en ressorte que la confusion n'existait point

---

des Mémoires plus récents les formules suivantes :

Laurent.....	$12\,Wo^3, 5\,AzH^4O, HO + 9\,Aq$,
Lotz........	$7\,Wo^3, 3\,AzH^4O + 6\,Aq$,
Riche......	$4\,Wo^3, AzH^4O + 2\,Aq$.

Suivant les deux premiers chimistes, ce sel renferme 8 pour 100 d'ammoniaque ; le troisième n'en trouve que 6 pour 100.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIII, p. 273. Un extrait de ce travail avait déjà paru dans le même journal, t. LXXX, p. 204.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCI, p. 49.

dans les faits, mais résultait d'observations inexactes.

De plus, si le travail de M. Scheibler est très-exact, il n'a sans doute pas la prétention d'être complet, et je doute que de longtemps on épuise la série si variée des tungstates. J'en ajouterai plusieurs à ceux qu'a décrits ce savant, et je crois que quiconque voudra reprendre ce sujet pourra découvrir encore de nombreuses et intéressantes combinaisons.

La question la plus importante que soulève l'étude des tungstates est relative à l'existence des nombreuses modifications de cet acide admises par Laurent (1). Tous les chimistes qui ont, après lui, traité ce sujet, ont reconnu, outre l'acide tungstique ordinaire, l'existence d'une modification parfaitement distincte de cet acide. Cette modification, caractérisée par un hydrate soluble dans l'eau, indiquée déjà par les expériences antérieures de M. Margueritte (2), désignée par Laurent sous le nom d'acide métatungstique, a été reconnue par M. Lotz et par M. Riche; mais sa véritable constitution restait incertaine, attendu que chacun de ces chimistes assignait une composition différente au métatungstate d'ammoniaque, sel cependant parfaitement cristallisé, qu'on peut prendre comme type de cette série. Le beau travail de M. Scheibler a dissipé ces incertitudes. D'une part, en effet, il a réussi, contrairement aux affirmations de ses devanciers, à obtenir l'hydrate métatungstique soluble à l'état libre et cristallisé; de plus il a pu obtenir et analyser un grand nombre de métatungstates cristallisés et reconnu qu'ils renferment tous 1 équivalent de base pour 4 d'acide tungstique, comme M. Lotz l'avait déjà annoncé pour le métatungstate d'ammoniaque. Mes propres analyses des métatungstates de potasse, de soude et d'ammoniaque étant parfaitement d'accord avec

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXI, p. 54.

(2) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. VII, p. 222.

celles de M. Scheibler, j'aurai peu de chose à ajouter à cette partie de son travail.

Si tous ces chimistes sont d'accord pour admettre l'existence de l'acide métatungstique, ils le sont également pour repousser toutes les autres modifications annoncées par Laurent, et pour ranger par conséquent tous les sels de ce groupe, qui ne sont pas des métatungstates, dans une seule série, celle des tungstates ordinaires à acide insoluble. Tous en effet ont reconnu comme erroné le fait capital affirmé par Laurent, et qui est la base de toute son argumentation, savoir: que, lorsqu'on décompose par les acides les différents tungstates, on obtient des acides distincts par leur composition et par leurs propriétés, et dont chacun conserve le type du sel d'où il dérive, de sorte que, même après calcination, il tend à le reproduire lorsqu'il rentre en combinaison avec une base. Je ne puis que confirmer cette assertion ; j'ai toujours trouvé la même composition et les mêmes propriétés à l'acide tungstique, quel que fût le sel d'où il eût été extrait, ou du moins les différences que l'on peut observer ne m'ont jamais paru dépendre que du degré de concentration des dissolutions salines et de l'acide par lequel on les décompose, de leurs proportions relatives et de la température. Suivant ces circonstances, en effet, on peut obtenir ou l'hydrate tungstique à 2 équivalents d'eau, ou le monohydrate, bien souvent aussi un précipité blanc désigné souvent par les auteurs comme un hydrate tungstique blanc, mais qui n'est jamais, suivant moi, qu'un sel fortement acide, presque insoluble dans l'eau froide.

Sous ce rapport, les faits me semblent donc bien établis, et par suite la seule preuve expérimentale positive que Laurent ait invoquée à l'appui de sa théorie paraît devoir être rejetée. Il n'y a donc pas de raison suffisante pour admettre l'existence de plusieurs modifications insolubles de l'acide tungstique. On ne doit pas cependant perdre de vue deux faits qui ne s'expliquent pas d'une manière satisfai-

sante dans l'hypothèse d'un seul genre de tungstates.

Le premier est l'absence de rapports simples entre les divers sels de ce genre. Ainsi, après les tungstates neutres WO^3,MO, les sels qui se forment le plus constamment, les seuls presque qui soient décrits par les divers auteurs, ceux qui ont été considérés jadis comme des bitungstates et qui forment en grande partie le genre des paratungstates de Laurent, présentent entre l'acide et la base le rapport singulier de 7:3 suivant MM. Lotz et Scheibler, de 12:5 suivant Laurent. Que l'on adopte l'un ou l'autre de ces deux rapports, très-peu éloignés au fond l'un de l'autre, il paraît difficile de les concilier avec le rapport de 1:1 qu'offrent les tungstates neutres. Mais nous verrons que ce type singulier n'est point le seul que l'on rencontre parmi les tungstates; ces sels sont remarquables par la variété des proportions dans lesquelles ils peuvent se constituer, et comme il serait absurde de supposer une modification particulière de l'acide tungstique dans chacun de ces types, qui se transforment les uns dans les autres par de simples dissolutions et cristallisations, il n'y a pas de raison pour séparer l'un d'entre eux des autres.

L'autre fait, signalé par Laurent, et dont j'ai vérifié l'exactitude, est relatif à l'action de l'ammoniaque sur l'acide tungstique. Cet acide hydraté s'y dissout en très-grande quantité, et l'on obtient ainsi, en présence d'un excès d'ammoniaque, une dissolution très-concentrée, renfermant probablement un tungstate neutre d'ammoniaque très-soluble, comme les sels correspondants de potasse et de soude. Ce sel ne peut être isolé; dès que l'on essaye de concentrer sa dissolution, malgré la présence d'ammoniaque en excès, elle donne bientôt naissance à une masse de cristaux aciculaires de tungstate acide d'ammoniaque, sel très-peu soluble dans l'eau. Or, une fois que ce sel est formé, il est impossible de le redissoudre par un excès d'ammoniaque. J'ai essayé sans succès de le chauffer pendant plusieurs heures

avec de l'ammoniaque caustique dans un flacon fermé ; il ne m'a pas paru s'y dissoudre beaucoup mieux que dans l'eau pure. Il est difficile de comprendre, si ce sel renferme la même modification que le tungstate neutre, qu'il ne puisse pas le reproduire en présence d'un excès d'ammoniaque, tandis que l'acide tungstique ordinaire le produit si facilement. Il y a tout au moins là quelque chose qui ne s'accorde pas bien avec l'idée que l'on se fait en général des relations entre les sels neutres et les sels acides.

Quoi qu'il en soit, vu la variété des combinaisons que forme l'acide tungstique avec les bases et l'impossibilité d'exprimer par des noms les proportions compliquées dans lesquelles elles s'effectuent, je conserverai la dénomination de paratungstates pour ce groupe de tungstates acides de même composition et de beaucoup les plus importants, que caractérisent la facilité avec laquelle ils prennent naissance et la persistance avec laquelle ils se reproduisent par cristallisation, tandis que je désignerai généralement sous le nom de tungstates acides tous les autres sels dont la production est plus accidentelle et qui le plus souvent se décomposent par dissolution, et repassent par cristallisation au type de composition des paratungstates, probablement par suite de la moindre solubilité de ces derniers.

Le seul point essentiel sur lequel je ne suis pas complétement d'accord avec M. Scheibler est relatif à la constitution de ces sels acides que je désigne sous le nom de paratungstates. J'ai déjà rappelé plus haut que, suivant Laurent, ils offrent entre l'acide et la base (en faisant abstraction de la proportion d'eau qui peut y jouer le rôle de base, mais qu'il paraît bien difficile de déterminer) le rapport de 12 : 5. M. Lotz l'a remplacé plus tard par celui de 7 : 3, et M. Scheibler s'est rangé à cette opinion. Cependant je montrerai plus loin, en faisant l'étude spéciale de ces sels, que les analyses mêmes de ces chimistes sont au moins aussi favorables à la formule de Laurent qu'à celle qu'ils

ont adoptée. Mes analyses, répétées en très-grand nombre, m'ont conduit à préférer plutôt les formules de Laurent. Mais je dois reconnaître que, malgré la différence apparente de ces formules, elles conduisent à des compositions centésimales tellement voisines, qu'il est douteux que l'analyse puisse décider entre elles.

J'avais espéré que l'analyse des paratungstates doubles pourrait décider la question, puisque, théoriquement, si l'on adopte l'un ou l'autre système de formules, les bases devraient se partager par tiers ou par cinquièmes. Cependant ce raisonnement ne serait tout à fait exact que dans le cas où ces sels constitueraient un genre à part, ou présenteraient tout au moins un type de composition assez stable pour n'éprouver aucune altération lors de l'échange des bases qui donne naissance aux sels doubles. Mais la suite de mes recherches m'ayant montré la facilité avec laquelle on passe d'un type de combinaison à un autre dans la série des tungstates acides, bien que la composition centésimale de ces sels ne subisse que des variations à peine sensibles à à l'analyse, je crois qu'on risquerait de commettre de graves erreurs en admettant *à priori* que les tungstates doubles devront présenter les mêmes proportions relatives d'acide et de base que les tungstates simples qui ont servi à les préparer.

En fait, mes essais sur ce sujet n'ont eu pour résultat que de me montrer la grande variété des combinaisons que l'on rencontrerait dans une pareille étude, et l'extrême difficulté que l'on éprouverait à leur assigner des formules rigoureuses en raison des limites assez étendues dans lesquelles peut varier leur composition.

J'ai peu de choses à dire sur la préparation des tungstates, sujet suffisamment traité dans tous les Mémoires et qui n'offre d'ailleurs aucune difficulté. Pour les tungstates de potasse et de soude, j'ai attaqué le wolfram par les car-

bonates de ces bases, puis converti le sel, par l'addition d'un acide, en paratungstate facile à purifier par des cristallisations répétées.

Pour les sels d'ammoniaque, j'ai fait agir cet alcali sur l'acide extrait du wolfram par l'eau régale. Il s'y dissout très-facilement avec dégagement de chaleur; la dissolution filtrée, abandonnée à elle-même, soit à la température ordinaire, soit à une douce chaleur, produit peu à peu, par suite de l'évaporation de l'ammoniaque en excès, une abondante cristallisation de paratungstate d'ammoniaque. Lorsque la plus grande partie de l'acide tungstique a été séparée sous cette forme, il reste une eau mère légèrement jaunâtre, qui ne donne plus de cristaux de paratungstate.

On peut retirer de ces eaux mères, suivant les circonstances, tantôt un sel en cristaux prismatiques parfaitement déterminés, tantôt un dépôt blanc, mou, mamelonné. Le premier produit se forme en présence d'un léger excès d'ammoniaque, le second lorsque cet excès d'ammoniaque a été chassé par l'ébullition. L'un et l'autre sont extrêmement solubles dans l'eau chaude. Leur dissolution présente des propriétés qui les distinguent également des tungstates ordinaires et des métatungstates; ce sont probablement ces sels plus ou moins impurs qui ont fait admettre par Laurent l'existence dans ces eaux mères d'un type particulier, celui des polytungstates. Leur véritable nature m'a longtemps embarrassé, jusqu'à ce que j'aie découvert que l'acide tungstique s'y trouve dans un état de combinaison particulier avec une petite quantité d'acide silicique, qui modifie complétement ses propriétés. J'ai pu dès lors les reproduire à volonté, et les soumettre à une étude qui n'est pas encore complétement terminée. On trouvera quelques-uns de ces sels décrits dans ce Mémoire sous le titre de silico-tungstates.

M. Persoz a annoncé, il y a quelques années, que l'acide

tungstique du wolfram renferme une certaine quantité d'acide phosphorique qui l'accompagne dans ses sels, et à la présence duquel devraient être attribués les résultats si contradictoires fournis par leur étude. Cette observation a dû me préoccuper. Après avoir déjà étudié la série des principaux tungstates alcalins, j'ai converti une certaine quantité d'acide tungstique en sulfo-tungstate de soude, puis j'en ai précipité le sulfure de tungstène que j'ai converti de nouveau en acide tungstique par l'ébullition avec l'acide azotique. Cet acide, qui devait avoir été débarrassé d'acide phosphorique par cette série de traitements, m'a servi à reproduire de nouveau les principaux tungstates alcalins, mais je n'ai observé absolument aucune différence entre eux et les sels que j'avais obtenus primitivement avec l'acide tungstique brut, et qui avaient été purifiés par cristallisation.

Quant à l'analyse des tungstates, le Mémoire de M. Scheibler renferme une précieuse comparaison des trois méthodes principales qui ont été proposées, savoir : la décomposition par l'acide chlorhydrique (méthode de Scheele), la décomposition par l'acide sulfurique (employée par M. Margueritte), et la précipitation par le nitrate mercureux (méthode de Berzélius). Il signale les précautions à prendre et montre que les trois méthodes peuvent donner toutes les trois des résultats d'une grande exactitude. Je me suis toujours servi des deux premières méthodes, et surtout de la première qui est beaucoup plus simple. Elle donne des résultats très-exacts quand on opère sur des tungstates solubles qu'on ne décompose par l'acide chlorhydrique qu'après les avoir mis complétement en dissolution. La décomposition par l'acide sulfurique est préférable lorsqu'on opère sur des tungstates insolubles, comme les tungstates alcalins acides, après calcination. Mais elle exige des précautions minutieuses, déjà signalées par M. Margueritte, et sans lesquelles on arrive souvent à des résultats très-erronés. Il est vrai que

M. Riche (1) a nié plus tard les difficultés de cette méthode, mais c'est probablement pour les avoir méconnues que presque toutes ses analyses n'offrent aucune analogie avec les résultats généralement concordants qui ont été obtenus, soit avant, soit après lui.

Pour l'analyse des métatungstates, il faut recourir à la décomposition par l'acide sulfurique, afin que la haute température employée pour chasser l'excès de cet acide rende l'acide tungstique insoluble. Cependant on peut encore se servir de la méthode de Scheele pourvu que, par quelques instants d'ébullition du métatungstate avec de l'ammoniaque, on ramène l'acide à sa modification insoluble.

Après cette exposition sommaire de l'ensemble de mon travail, je vais passer à la description détaillée des différents composés que j'ai obtenus, en m'attachant surtout à ceux que j'ai pu déterminer cristallographiquement, et aux sels nouveaux ou sur lesquels j'ai des détails assez importants à ajouter à ceux que l'on en a déjà donnés. Toutefois, avant que de m'occuper des sels, je dirai quelques mots des hydrates de l'acide tungstique ordinaire.

HYDRATES TUNGSTIQUES.

La plupart des chimistes, et particulièrement M. Riche, ont établi l'existence de deux hydrates insolubles, l'un à 2 équivalents d'eau qui se forme par la précipitation à froid, l'autre à un seul équivalent d'eau que l'on obtient en desséchant le précédent à 100 degrés, ou directement en précipitant à la température de l'ébullition.

Ces deux hydrates existent en effet, mais je ne puis admettre les propriétés qui sont attribuées à l'hydrate à 2 équivalents d'eau, décrit comme un précipité blanc caséeux. De pareils précipités ne sont jamais, selon moi, que des sels

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 47.

fort acides. Voici ce que j'ai observé relativement à leur formation.

Lorsqu'on précipite à froid par un acide la dissolution d'un tungstate ou d'un paratungstate, on obtient immédiatement, ou au bout de quelques instants si la dissolution est très-étendue, un abondant précipité blanc. Recueilli sur un filtre, il se lave avec la plus grande facilité sans que les eaux de lavage passent troubles. S'il a été produit par l'acide chlorhydrique, on peut pousser les lavages jusqu'à ce que les eaux ne soient plus du tout troublées par l'azotate d'argent. Le produit ainsi obtenu n'est point complétement insoluble; l'eau bouillante surtout en dissout une proportion très-sensible, environ $\frac{1}{200}$. Une partie se précipite par le refroidissement en flocons blanchâtres. Cette dissolution ne trouble pas le chlorure de calcium ni celui de baryum, mais bien si l'on y ajoute de l'ammoniaque.

Lorsque ces précipités blancs se sont formés en présence d'un assez grand excès d'acide, il arrive souvent que spontanément, pendant la durée des lavages, ils se transforment sur le filtre en hydrate tungstique jaune; dans ce cas les lavages doivent être bientôt interrompus, cet hydrate passant au travers du filtre, à moins qu'on n'ajoute un acide ou du sel ammoniac aux eaux de lavage. Dans tous les cas, si cette transformation n'est pas spontanée, on peut toujours la déterminer par le contact prolongé à froid, ou plus rapidement par l'ébullition avec un acide.

Tant que ces précipités conservent leurs couleurs blanchâtres, j'y ai toujours trouvé une proportion très-sensible de base. Voici par exemple la composition de deux précipités pareils obtenus, l'un au moyen du paratungstate d'ammoniaque, l'autre par le tungstate de soude.

Acide tungstique.	85,40	....	82,05
Ammoniaque....	0,41	Soude.........	1,25
Eau...........	14,19	....	16,70
	100,00		100,00

Il serait inutile de chercher à représenter ces compositions par des formules, attendu qu'elles changent dans chaque préparation.

Suivant M. Riche (1), le monohydrate tungstique précipité à l'ébullition ne serait pas susceptible, comme le bihydrate, de donner naissance aux métatungstates par sa réaction sur les tungstates. Si ce fait était vrai, il semblerait indiquer, entre ces deux hydrates, une différence de constitution plus profonde que celle qui résulterait d'une simple différence dans la proportion d'eau. Mais cette observation n'a rien de fondé; les deux hydrates se comportent de même quand on les fait digérer ou bouillir avec la dissolution d'un tungstate. Du reste, il suffit de lire la description de l'expérience par laquelle M. Riche appuie son opinion pour voir qu'il est impossible qu'il se forme un métatungstate dans un pareil cas. En effet, décomposant immédiatement la totalité du tungstate par un excès d'acide, il supprime d'entrée la condition nécessaire pour la formation des métatungstates, savoir, la réaction de l'hydrate tungstique sur une dissolution renfermant encore un tungstate soluble.

On obtient quelquefois aussi un acide tungstique blanc en décomposant les tungstates par l'acide sulfurique concentré, lorsqu'on ne chauffe pas assez pour volatiliser tout l'acide sulfurique. Mais c'est encore un produit impur, car, malgré qu'il ait été bien lavé, il dégage lorsqu'on le calcine des vapeurs sulfuriques très-prononcées.

Lorsqu'on fait bouillir l'hydrate tungstique avec la dissolution d'un tungstate alcalin, pour donner naissance à un métatungstate, jamais on ne parvient à le dissoudre complétement. Une grande partie demeure transformée en un tungstate presque insoluble, blanc, renfermant un grand excès d'acide, probablement analogue aux précipités blancs formés par les acides étendus.

---

(1) Mémoire cité, p. 44.

Un produit ainsi obtenu par l'ébullition prolongée de l'acide tungstique avec le paratungstate de soude a donné à l'analyse les résultats suivants :

Acide tungstique..........	83,97
Soude..................	3,93
Eau....................	11,90
	99,80

Ces nombres s'accorderaient assez bien avec la formule

$$6WO^3, NaO + 9HO,$$

mais il est peu probable que cette composition soit bien constante.

Dans deux préparations du métatungstate de potasse, j'ai analysé également le résidu insoluble et obtenu les résultats suivants :

Acide tungstique	90,45	84,16
Potasse............	6,16	5,57
Eau...............	3,05	9,44
	99,66	99,17

Ils offrent encore à peu près le rapport de 6 équivalents d'acide pour 1 de base.

Tungstate neutre de potasse.

Anthon attribue à ce sel 5 équivalents d'eau. Suivant M. Riche il n'en renfermerait qu'un seul. MM. Lotz et Scheibler ne font pas mention de ce sel.

J'ai obtenu deux sels bien différents : l'un en cristaux aciculaires, qui se forme toujours par le refroidissement d'une dissolution saturée à chaud, ou par l'évaporation à une température modérée : il est tout à fait anhydre ; l'autre, en très-gros cristaux prismatiques limpides, a été obtenu

par l'évaporation sous une cloche, à côté d'acide sulfurique, à une température qui n'a pas dépassé 10 degrés centigrades.

Tungstate neutre anhydre : KO, WO^3.

Prisme oblique non symétrique?

Cristaux aciculaires, très-minces, assez déliquescents. Ils offrent essentiellement un prisme hexagonal parfaitement symétrique, et dont les faces sont bien parallèles deux à deux. Mais cette symétrie apparente tient probablement à des hémitropies très-compliquées, et que je n'ai pu éclaircir complétement, vu la petitesse et la déliquescence des cristaux.

Ils sont d'abord constamment maclés parallèlement à la face A, et terminés par les faces P et α. Il résulte de cette hémitropie un angle rentrant entre les faces α et α' (*fig.* 1 et 2, *Pl. I*).

La face du prisme que j'ai désignée par N, et qui fait avec A le même angle que la face M, est probablement une face identique à M, mais appartenant à un autre cristal. En effet, il y a toujours un sillon et des faces indéterminables formant un angle rentrant par l'arête comprise entre A et N.

Les petites faces *p* au sommet sont probablement des bases d'un cristal hémitrope parallèle à celui qui paraît en N; en effet, les incidences de ces faces sur M, A et N sont les mêmes que celles de la base P, mais elles ne se trouvent exactement ni dans la zone M', P, N, ni dans la zone M, α, N', bien qu'elles ne s'en écartent que très-peu.

Il résulte de là que la forme de ces cristaux reste en partie indéterminée, car je ne puis considérer comme appartenant à un même cristal que les quatre faces M, A, P et α qui ne suffisent pas pour déterminer complétement un prisme oblique non symétrique.

En admettant entre ces diverses faces les relations que je

viens d'indiquer, on a, dans le tableau suivant, les angles de ces faces :

	Calculé.		Trouvé.
	° '		° '
M : A........	113.15	*	113.15
M : M'........	133.30		133.30
A : M........	113.15		113.15
A : P........	102.20	*	102.20
A : α........	59.22	*	59.22
M : P........	71.25	*	71.25
M : α........	56.13		56.30
N : P........	119.10		118.50
N : α........	98.51		98.40
A : *p*........	77.40		77.40
M : *p*........	108.35		108.42
N : *p*........	60.50		61. 0
P : *p*........	121.36		122. 0

		° ' "
Angles plans sur la face P...	M : A....	119.59.20
	A : N....	109.55.10
Angles plans sur la face A...	P : M....	63.19.20
Angles plans sur la face M...	A : P.....	112.56.20
	A : α.....	67.40.50
	A : *p*.....	67. 3.40

Ce sel conserve toute sa transparence lorsqu'on le chauffe. Mais à une température élevée il décrépite assez fortement et subit une perte de poids de 0,25 à 0,50 pour 100, qui ne peut être que de l'eau accidentellement interposée. Il ne fond que très-imparfaitement au rouge vif, sans subir de nouvelle perte de poids, et se redissout d'ailleurs complétement et très-facilement dans l'eau.

L'analyse s'accorde bien avec la composition du tungstate neutre anhydre.

		Calculé.	Trouvé.
WO^3.......	116	71,17	70,71
KO........	47	28,83	29,34
	163	100,00	100,05

Souvent ces cristaux aciculaires sont accompagnés de cristaux lamellaires, extrêmement minces, également déliquescents, dont la composition ne diffère point de la précédente.

Tungstate neutre hydraté : $KO, WO^3 + 2Aq.$

Prisme rhomboïdal oblique.

Ce sel forme de grands cristaux, prismatiques ou tabulaires, éclatants, ressemblant un peu à ceux du carbonate de soude, mais difficiles à conserver et à étudier. En effet, ils s'effleurissent rapidement dans un air desséché ou par une légère élévation de température, tandis qu'ils sont promptement déliquescents, pour peu que l'air soit humide.

Ils portent un grand nombre de modifications (*fig.* 3) :

Le prisme primitif M, un second plus obtus N ($a : 2b : \infty c$) et les troncatures verticales A et E ;

Les faces m et μ de l'octaèdre oblique primitif ;

Les troncatures a, $a^{\frac{1}{4}}$ et α sur des angles antérieurs et postérieurs, et $e^{\frac{1}{2}}$ sur les angles latéraux. Ces dernières sont très-développées et terminent les cristaux par un large biseau assez obtus, que l'on pourrait également choisir comme formant le prisme principal. Ce sont en effet les formes dominantes.

Je n'ai pas observé de base. Les faces m, a et $a^{\frac{1}{4}}$ manquent souvent ou sont très-petites.

	Calculé.	Observé.
M—M	93°.52′	93°.45′
N—N	129.55	130. 0
E : M	133. 4	133. 8
E : N	115. 3	114.55
E : A	90. 0	90. 0

	Calculé.		Observé.
A : a	140°.40′		141° env.
A : $a^{\frac{1}{4}}$	120.38		121 *id.*
A : P	110.56		»
A : α	65.32	*	65.32
$e^{\frac{1}{2}}$: $e^{\frac{1}{2}}$	139.50	*	139.50
E : $e^{\frac{1}{2}}$	110. 5		110. 0
E : m	116.23		116.14
E : a	90. 0		90. 0
m—m	127.13		»
E : μ	125.28		125.20
E : α	90. 0		90. 0
μ—μ	109. 3		109. 0
$e^{\frac{1}{2}}$: $a^{\frac{1}{4}}$	157.43		157.37
$e^{\frac{1}{2}}$: M	118.40		119. 5
P : m	141. 4		»
P : M.	105. 8		»
P : μ	55. 7		»
M : μ	129 59		129.44
α : $e^{\frac{1}{2}}$	131.15	*	131.15
α : m	103.17		»
α : N	67.58		»
$e^{\frac{1}{2}}$: m	152. 2		152. 0
$e^{\frac{1}{2}}$: N	116.43		116.40
A : $e^{\frac{1}{2}}$	109.37		110. 0
A : m	133.51		»
A : μ	70.17		»
m⌣μ	116.26		»

	Calculé.	Observé.
$\mu : e^{\frac{1}{2}}$	137°.25′	138°. 0′
$e^{\frac{1}{2}} : a$	144.39	144.50
$e^{\frac{1}{2}} : N$	99. 8	99. 0
$a : \mu$	102. 4	«
$a : N$	45.31	»
$M \smile \mu$	98.37	98.54

2gr,279 de ce sel ont donné :
0,241 perte d'eau par calcination,
1,452 acide tungstique,
0,935 chlorure de potassium = 0,5898 de potasse.

		Calculé.	Trouvé.
WO^3	116	64,09	63,71
KO	47	25,97	25,88
2 Aq	18	9,94	10,57
	181	100,00	100,16

Il ne serait pas impossible que ce sel fût le même que M. Riche a analysé ; en effet, comme il attribue à son sel la propriété de s'effleurir dans un air sec, et qu'il dit l'avoir analysé après l'avoir desséché dans un courant d'air sec, les nombres qu'il a obtenus ne doivent évidemment pas correspondre, comme il l'admet, à la composition du sel renfermant toute son eau de cristallisation.

Tungstate neutre de soude : $NaO, WO^3 + 2 Aq$.

Prisme rhomboïdal droit.

Lames rhomboïdales, nacrées, extrêmement minces, rarement déterminables. On y observe cependant quelquefois le prisme M, les deux octaèdres *m* et m^2, la large base P et une troncature latérale E (*fig.* 4).

Les cristaux de ce sel ont été déjà déterminés par M. Rammelsberg ; je joins ses observations aux miennes, la petitesse des cristaux explique la différence des mesures.

	Calculé.		Observé.	Rammelsberg.
	° ′		° ′	° ′
M — M.......	102.40	*	102.40	101.58
E : M.......	128.40		128.42	»
P : *m*.......	134. 0	*	134. 0	133.44
P : m^2.......	115.46		115.40	115.34
P : M.......	90. 0		90. 0	90. 0
m — *m*.......	126.35		126.50	126.52
E : *m*.......	116.42		116.50	117. 4
$m \smile m$......	111.40		»	111.42
$m^2 - m^2$.......	111.31		»	110.48
E : m^2.......	124.14		124.25	»
$m^2 \smile m^2$.......	90.39		»	91. 0
P : E.......	90. 0		90. 0	»

Tous les chimistes étant d'accord sur la composition de ce sel, j'en ai analysé un échantillon très-pur, dans le commencement de mon travail, plutôt pour me familiariser avec la méthode d'analyse que pour constater sa composition. Une première analyse a été faite sur 5 grammes par l'acide chlorhydrique, la seconde sur 3 grammes par l'acide sulfurique.

		Calculé.	Trouvé.	
WO^3......	116	70,30	70,00	70,03
NaO......	31	18,79	18,82	18,91
2Aq......	18	10,91	10,96	11,00
	165	100,00	99,78	99,94

Sesquitungstate d'ammoniaque : $2AzH^4O, 3WO^3 + 3HO$.

J'ai déjà rappelé que l'on ne peut point obtenir de tungstate neutre d'ammoniaque, bien qu'on puisse admettre l'existence de ce sel dans la dissolution très-concentrée de l'hydrate tungstique dans l'ammoniaque caustique.

Le plus souvent, lorsqu'on concentre cette dissolution, même par l'évaporation spontanée sous une cloche avec de la chaux vive, on n'obtient que le paratungstate d'ammoniaque. Cependant j'ai réussi une fois, en évaporant ainsi

une dissolution très-concentrée, à obtenir un sel moins acide qui paraît être un sesquitungstate.

Le sel s'est déposé en cristaux mamelonnés, indéterminables. Il peut se redissoudre presque complétement dans l'ammoniaque, en laissant cependant un léger résidu de paratungstate fort peu soluble. Si l'on essaye de le dissoudre dans l'eau froide, il paraît d'abord se dissoudre facilement; mais bientôt la liqueur se remplit d'une masse de cristaux aciculaires de paratungstate.

Exposé à l'air, il exhale continuellement une faible odeur ammoniacale, et se convertit peu à peu en paratungstate.

L'analyse de ce sel, ainsi que de tous les sels ammoniacaux suivants, a été faite en dosant l'acide tungstique par calcination et grillage, et l'ammoniaque par distillation avec la potasse caustique et condensation des vapeurs dans de l'acide sulfurique titré. J'opérais en général sur 2 à 3 grammes.

		Calculé.	Trouvé.
$3WO^3$	348	81,50	82,93
$2AzH^4O$	52	12,18	11,66
$3HO$	27	6,32	»
	427	100,00	

La différence un peu forte sur le dosage de l'acide tungstique et de l'ammoniaque s'explique par le mélange inévitable avec une petite quantité de paratungstate.

Paratungstate d'ammoniaque : $5AzH^4O, 12WO^3, 11HO$.

Ce sel est celui qui se forme le plus constamment, soit par la dissolution de l'hydrate tungstique dans l'ammoniaque et l'évaporation, soit par l'addition d'ammoniaque à une dissolution de métatungstate d'ammoniaque.

Comme Laurent l'a déjà indiqué, il est dimorphe. Tantôt il se présente en cristaux aciculaires très-fins, tantôt en

prismes aplatis, quelquefois très-minces, passant à une variété lamellaire indéterminable.

Il m'a été impossible de découvrir quelles sont les circonstances qui déterminent le changement de forme cristalline. Des préparations répétées un très-grand nombre de fois, dans des circonstances qui me paraissaient identiques, m'ont donné tantôt l'une, tantôt l'autre des deux formes, quelquefois aussi un mélange des deux. D'ailleurs, lorsqu'on essaye de redissoudre et de faire cristalliser de nouveau l'une de ces variétés, il arrive quelquefois qu'elle se transforme dans l'autre. Cependant la forme aciculaire se produit plus habituellement et se maintient plus constamment.

L'un et l'autre sont très-peu solubles dans l'eau froide. Mais les essais que j'ai faits pour déterminer leur solubilité m'ont donné des résultats variant de $\frac{1}{22}$ à $\frac{1}{38}$ pour la température de 15 à 18 degrés. La solubilité la plus faible correspond au cas où le sel ne se métamorphose point, la plus forte à celui où il se transforme en partie; de sorte que la solubilité du sel transformé s'ajoute à celle du sel primitif.

Paratungstate aciculaire.

La forme cristalline de ce sel a été décrite d'abord par M. Kerndt (1); malheureusement il paraît y avoir quelques fautes d'impression dans le tableau des angles, qui ne permettent pas de bien comprendre la forme que l'auteur lui attribue. Plus tard, M. Schabus en a aussi donné une description (2). Il rapporte ces cristaux à un prisme rhomboïdal droit, qui serait tronqué par les faces verticales latérales et terminé par un pointement rhomboïdal.

J'ai préparé et étudié très-souvent les cristaux de ce sel,

---

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. XLI, p. 190.

(2) SCHABUS, *Bestimmung der Krystallgestalten, etc.*, p. 38; Wien, 1855.

sans parvenir à me faire une juste idée de leur forme. J'ai bien obtenu quelquefois des cristaux semblables à ceux qu'a décrits M. Schabus, et dont les angles s'accordaient bien avec les siens, en sorte qu'il me paraît inutile d'en répéter ici la description ; mais il m'a toujours semblé que ces cristaux, symétriques en apparence, résultaient de macles plus ou moins compliquées, et je serais plutôt tenté de rapporter leur forme à un prisme oblique non symétrique. Le plus souvent ils se réduisent à un prisme d'environ 94 degrés terminé par une seule face oblique inclinée d'environ 111 et 119 degrés sur les deux faces du prisme.

J'ai fait un très-grand nombre d'analyses de ce sel sur des produits de préparations différentes. Cette analyse peut se faire en effet avec une grande précision et paraît la plus propre à déterminer le choix entre les diverses formules attribuées aux paratungstates. Elle est trop simple pour qu'il y ait de l'intérêt à en rapporter les détails, je me borne à indiquer le résultat moyen de douze analyses parfaitement concordantes; j'y joindrai les résultats obtenus par les autres chimistes qui ont analysé le même sel.

	Moyenne.	Lotz.	Scheibler.	Riche.
Acide tungstique.......	86,01	86,00	85,927	86,03
Ammoniaque	7,95	8,06	8,134	» (1)
Eau chassée à 100 degrés.	3,87	3,84	»	3,23

Le seul élément un peu variable est la proportion d'eau chassée à 100 degrés, que j'ai trouvée de 3,5 à 4,2 pour 100. Ce n'est pas étonnant. M. Riche a déjà remarqué que ce

(1) La quantité d'ammoniaque, d'après les analyses de M. Riche, serait seulement de 6,14. Ce résultat, en présence de tous les autres, prouve seulement que la méthode qu'il a employée pour cette détermination (dosage de l'azote par la méthode de l'analyse organique) est inapplicable dans ce cas, soit que l'ammoniaque se dégage trop facilement et ne soit pas décomposé par l'oxyde de cuivre, soit que sa décomposition donne peut-être lieu à un azoture.

sel perd autant d'eau par l'exposition dans le vide sec, à la température ordinaire, que par la dessiccation à 100 degrés. J'ai observé qu'il en est encore de même par le simple séjour, mais fort longtemps prolongé, dans un air parfaitement desséché. Il résulte de là qu'il doit renfermer une proportion d'eau variable suivant l'état hygrométrique de l'air.

La formule qui me paraît représenter le plus exactement la composition de ce sel est $5\,AzH^4O, 12\,WO^3, 11\,HO$, renfermant seulement un équivalent d'eau de plus que celle qui avait été admise par Laurent, et que je mets en regard de la formule de Lotz, adoptée par M. Scheibler :

Formule de Laurent.			*Formule de Lotz.*		
$12\,WO^3$..	1392	85,87	$7\,WO^3$..	812	86,02
$5\,AzH^4O$.	130	8,02	$3\,AzH^4O$.	78	8,26
$11\,HO$...	99	6,11	$6\,HO$...	54	5,72
	1621	100,00		944	100,00

La proportion d'eau chassée par la dessiccation à 100 degrés serait de 7 équivalents, correspondant à 3,88 pour 100.

Mais pour juger de la plus ou moins grande concordance des deux formules avec les analyses, il faut faire abstraction de l'eau et ne se fonder que sur les rapports de l'ammoniaque et de l'acide tungstique.

D'après la moyenne de mes analyses ce rapport est :

$$7,95 : 86,01 = 26 : 281,3 = 1 \text{ éq. } AzH^4O : 2,425 \text{ éq. } WO^3.$$

Un calcul semblable donne pour ce rapport :

D'après les analyses de M. Lotz.......	1 : 2,391
D'après celles de M. Scheibler........	1 : 2,368
La formule de Laurent exige..	1 : 2,40
Celle de M. Lotz..................	1 : 2,333

C'est donc la formule de Laurent qui s'accorde le mieux avec toutes les analyses.

Paratungstate prismatique.

Prisme oblique non symétrique.

Cristaux allongés et aplatis, quelquefois très-minces et lamellaires, mais présentant, lorsqu'ils se forment lentement, une épaisseur très-sensible et offrant alors des formes très-nettes et un assez vif éclat.

On y trouve le prisme M,N (*fig.* 5) avec les troncatures verticales A et E, la base P et les petites facettes ν et α.

Les cristaux sont allongés suivant PE, et aplatis suivant la base qui présente un éclat nacré.

	Calculé.		Observé.
	° ′		° ′
M : N.....	97.12		»
E : M.....	142. 6	*	142. 6
E : A.....	108.50	*	108.50
E : N.....	58.56		59.18
P : E.....	75.20	*	75.20
P : M.....	94.25		94.20
P : A.....	110.10	*	110.10
P : α.....	64.54	*	64.54
P : N.....	121. 7		121.35
P : ν.....	77.17		77. 0
E : α.....	120.12		119.50
E : ν.....	67.28		67.30
N : α.....	103.19		103.48
M : α.....	138.27		138.18
A : ν.....	117. 4		117.24

Cinq analyses de ce sel m'ont donné en moyenne :

Acide tungstique..............	86,08
Ammoniaque..................	7,93
Eau chassée à 100 degrés.......	3,80

nombres à peu près identiques avec ceux que j'avais obtenus par l'analyse du sel aciculaire.

Paratungstate d'ammoniaque cristallisé à chaud.

Prisme rhomboïdal oblique.

Le sel se présente sous la forme de petits cristaux durs et brillants, d'apparence rhomboédrique. Ils n'offrent le plus souvent que le prisme oblique MM et la base oblique P; quelquefois cependant on distingue de petites facettes μ sur les arêtes postérieures de la base (*fig.* 6).

Ils sont toujours assez striés, en sorte que les angles ne peuvent être mesurés qu'approximativement. Souvent ils sont maclés parallèlement à la base.

	Calculé.	Observé.
	° ′	° ′
M — M......	91. 0	* 91. 0
{ P : M......	104. 0	* 104. 0
{ P : μ......	54. 0	* 54. 0
μ — μ......	108.28	107.40
{ P : (MM)...	109.50	»
{ P : (μμ)....	43.35	»

On obtient ce sel toutes les fois qu'on évapore la dissolution du paratungstate d'ammoniaque à une température voisine de l'ébullition.

Bien qu'il ne paraisse différer du paratungstate ordinaire que par la proportion d'eau de cristallisation, il ne se comporte cependant pas tout à fait de même. Lorsqu'on le fait redissoudre dans l'eau chaude et qu'on le laisse cristalliser ensuite par le refroidissement, les cristaux qui se forment le plus habituellement diffèrent complétement par la forme et la composition de ceux du paratungstate ordinaire : ils offrent l'apparence de lamelles octogonales; je les décrirai plus loin sous le nom de tungstate octogone. Cependant cette transformation ne se produit pas toujours, ou quelquefois très-incomplétement.

J'ai fait trois analyses de ce sel qui ont donné presque absolument les mêmes résultats; j'en donne la moyenne,

ainsi que l'analyse de M. Lotz et le dosage de l'acide tungstique auquel s'est borné M. Scheibler.

	Moyenne.	Lotz.	Scheibler.
Acide tungstique........	88,70	88,53	88,51
Ammoniaque..........	8,27	8,33	»
Eau chassée à 100 degrés.	1,11	2,15	»

La formule qui me paraît représenter le mieux cette composition est $5AzH^4O, 12WO^3, 5HO$, contenant un équivalent d'eau de plus que Laurent n'en avait admis dans ce sel. MM. Lotz et Scheibler ont préféré la formule

$$3AzH^4O, 7WO^3, 3HO.$$

Formule admise.

$12WO^3$..	1392	88,83
$5AzH^4O$.	130	8,30
$5HO$....	45	2,87
	1567	100,00

Formule de Lotz.

$7WO^3$...	812	88,55
$3AzH^4O$.	78	8,51
$3HO$....	27	2,94
	917	100,00

D'après mes analyses, le rapport de l'ammoniaque à l'acide tungstique est celui de 1 : 2,403 ; d'après l'analyse de Lotz, il est de 1 : 2,382. Ainsi la formule de Laurent (1 : 2,40) est encore ici celle qui représente le plus exactement les analyses.

Tungstate d'ammoniaque acide octogonal.

Prisme oblique non symétrique.

Cristaux très-petits en lamelles octogones, presque toujours maclés parallèlement à la base, mais pouvant l'être de deux manières différentes.

La *fig.* 7 représente les cristaux simples, offrant l'octaèdre primitif m, n, μ, ν avec la base P suivant laquelle ils sont aplatis, une troncature antérieure A, et les faces e et ϵ sur les angles latéraux.

La *fig.* 8 montre une première espèce de macle parallèle à P, les deux cristaux étant tournés en sens inverse, en sorte

que les faces A et A′ forment entre elles un angle saillant par devant et rentrant par derrière.

Dans la *fig.* 9 on voit un autre genre de macle qui a aussi lieu parallèlement à P, mais par suite de l'interversion des faces *m* et *n* et non par le retournement du cristal, en sorte que les faces A et A′ sont dans un même plan. Le fait que, malgré cette interversion, les faces P, *m* et *ν*′, de même que P, *n*, et *μ*′, sont exactement en zone, prouve que la base P est rhomboïdale. On pourrait donc rapporter les formes de ces cristaux à un prisme oblique symétrique, et le calcul a été fait dans cette hypothèse ; il faut alors admettre une hémiédrie de toutes les faces. Mais cette supposition entraîne la nécessité de donner aux faces *n*, *μ* et ε les signes peu probables : $m^{\frac{11}{4}}$ $\mu^{\frac{11}{4}}$ et $e^{\frac{11}{4}}$.

	Calculé.	Observé.
	° ′	° ′
P : *m*	126. 5 *	126. 5
P : *μ*	79.55 *	79.55
P : *n*	107. 0	106.44
P : *ν*	59. 0	58.55
P : A	95.29	95.15
A : *n*	131.26	131.43
A : ε	91.41	91.37
A : *μ*	50.31	50.37
ε : *n*	140.15	140.10
ε : *μ*	41.10	41.30
A : *m*	126.18	126.30
A : *e*	93.39	93.46
A : *ν*	58.45	59. 0
e : *m*	147.21 *	147.21
e : *ν*	34.54	34.56
e : *μ*	115.35	115.13
μ : *ν*	89.42	89.50
P : *e*	131.42	131.48
P : ε	72. 3	72. 0

		° ′
Angles plans de la base P...	*m* : *n*	83.30
	A : *m*....	131.45
	A : *e*....	90. 0

L'analyse de ce sel m'a donné :

Acide tungstique.. 85,75 85,40 85,62 et 85,74 pour 100.
Ammoniaque..... 7,67 7,73 et 7,78.
Eau chassée par dessiccation à 100 degrés : 4,30 à 4,85.

Ces résultats conduisent à la formule

$$2\,AzH^4O, 5\,WO^3, 5\,HO.$$

		Calculé.	Moyenne des analyses.
$5\,WO^3$......	580	85,67	85,60
$2\,AzH^4O$....	52	7,68	7,73
$5\,HO$......	45	6,65	
	677	100,00	

J'ai obtenu souvent ce sel dans les mêmes circonstances que le paratungstate ordinaire, c'est-à-dire en faisant cristalliser une dissolution soit d'hydrate tungstique, soit de métatungstate d'ammoniaque dans un excès d'ammoniaque. Mais il se forme d'une manière beaucoup plus constante en faisant dissoudre dans l'eau bouillante le paratungstate cristallisé à chaud, et laissant les cristaux se former par le refroidissement.

Lorsqu'on fait redissoudre ce sel dans l'eau bouillante, il se reproduit en partie par le refroidissement de la dissolution, mais en général il se forme aussi beaucoup de paratungstate aciculaire. Une seule fois, une dissolution de ce sel a donné une première cristallisation en cristaux lamellaires, nacrés, excessivement minces, indéterminables, puis, par l'évaporation spontanée de l'eau mère, le paratungstate aciculaire ordinaire.

L'analyse de ce tungstate en cristaux lamellaires a donné

des nombres correspondant à la formule

$$3\,AzH^4O, 8WO^3, 8HO.$$

		Calculé.	Trouvé.
$8WO^3$......	928	86,09	86,00
$3AzH^4O$....	78	7,23	7,11
$8HO$.......	72	6,68	»
	1078	100,00	

Laurent avait déjà signalé, dans son genre des paratungstates, un sel auquel il attribue la formule

$$3AzH^4O, 8WO^3, 9HO;$$

c'est probablement le même.

Il semble donc que dans certains cas le tungstate octogonal se scinde en deux, comme l'exprimerait la formule

$$4(2AzH^4O, 5WO^3) = (5AzH^4O, 12WO^3) + (3AzH^4O, 8WO^3).$$

Des essais sur la solubilité du sel octogonal m'ont donné des nombres variant de $\frac{1}{26}$ à $\frac{1}{29}$; mais ils n'expriment pas sa solubilité réelle, puisqu'il éprouve une transformation en d'autres sels.

Paratungstate de potasse : $5KO, 12WO^3, 11HO$.

Prisme oblique non symétrique.

Ce sel, isomorphe avec le paratungstate d'ammoniaque prismatique, se présente le plus souvent en lames très-minces, formées du prisme MN, tronqué sur ses arêtes par les faces A et E, et terminées par une large base P. Le plus souvent ces lames sont maclées parallèlement à la base, présentant des angles rentrants entre les faces M et M', A et A', N et N' (*fig.* 10).

On obtient cependant quelquefois de plus gros cristaux, principalement par la cristallisation très-lente d'une dissolution sursaturée par une ébullition prolongée. On y observe alors les faces e, α et ν (*fig.* 11).

	Calculé.	Observé.
	° ′	° ′
M — N......	96.54 *	96.54
E : M......	141.20	141 34
E : A......	107.30	»
E : N......	58.14	58.18
A : N......	130.44 *	130.44
A : M......	146.10	145 54
P : N........	121. 9	121. 0
P : ν........	77.20 *	77 20
P : A........	110. 0	110. 0
P : α........	64.13	64.30
P : M........	93.54 *	93.54
P : e........	123. 0	123.14
P : E........	74.30	74.30
E : α........	119.29	»
E : ν........	67.26	»
e : A........	121.51	»
A : ν........	117.51	»
M : ν........	94.42	
e : M........	137. 5	136.58
M : α........	138. 5	»

		° ′ ″
Angles plans de la base P..	A : M....	149.27. 0
	A : E....	115.40. 0
	A : M....	53.44.30
	M : N....	95.42.30
Angles plans de la face A...	P : N....	114.23.40
	P : ν....	62.51.10

Ce sel est celui qui se forme constamment lorsqu'on ajoute un acide quelconque à une dissolution de tungstate neutre de potasse. En raison de sa faible solubilité dans l'eau froide, il offre un moyen facile de purification qui doit le faire choisir comme point de départ pour la préparation des autres tungstates de potasse. Le moyen le plus commode de le préparer consiste à fondre le wolfram avec les deux tiers de son poids de carbonate de potasse : on traite la masse fondue

par l'eau bouillante, puis on fait passer dans la liqueur filtrée un courant d'acide carbonique qui détermine la précipitation du paratungstate en fines lamelles nacrées, douces au toucher, très-faciles à laver (1).

Beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide, il se purifie aisément par cristallisation. Seulement, avec ce sel, comme avec les paratungstates d'ammoniaque, et en général les sels très-lourds et peu solubles, on court le plus grand risque de voir briser, par les violents soubresauts qui se produisent, les vases dans lesquels on opère, même les capsules de porcelaine, si l'on n'a pas le soin de porter d'abord l'eau en pleine ébullition, puis d'y projeter successivement, par très-petites portions, le sel à dissoudre réduit en poudre très-fine, de sorte qu'il n'y ait jamais d'arrêt dans l'ébullition ni de dépôt permanent dans le fond du vase.

L'analyse de ce sel faite, soit sur les paillettes fines, nacrées, directement précipitées par l'acide carbonique, soit sur des cristaux bien déterminés, m'a donné les résultats suivants :

	I.	II.	III.	IV.	Moyenne.
Eau par calcination.	5,53	5,40	5,60	5,50	5,51
Acide tungstique...	80,85	80,95	80,90	80,90	80,90
Potasse	13,67	13,59	13,56	13,69	13,63
	100,05	99,94	100,06	100,09	100,04

Ces nombres conduisent à la formule

$$5KO, 12WO^3, 11HO$$

analogue à celle du paratungstate d'ammoniaque, contenant un équivalent d'eau de plus que n'en avait admis

(1) C'est à tort que M. Riche a signalé comme un sel nouveau, sous le nom de *tungstate de potasse insoluble*, le produit ainsi obtenu, car il ne diffère en rien du paratungstate cristallisé ordinaire.

Laurent. Elle s'accorde bien d'ailleurs avec l'analyse du même sel par M. Scheibler.

		Calculé.	Moyenne de mes analyses.	Scheibler.
$12WO^3$..	1392	80,65	80,90	80,826
$5KO$...	235	13,62	13,63	13,465
$11HO$...	99	5,73	5,51	5,505
	1726	100,00		

D'après mes analyses, le rapport de la potasse à l'acide tungstique est celui de 1 : 2,404; d'après l'analyse de M. Scheibler, de 1 : 2,432.

Les données relatives à la solubilité de ce sel sont peu concordantes. Suivant M. Riche, elle serait de $\frac{1}{15}$ environ à l'ébullition et de $\frac{1}{46}$ dans l'eau froide; d'après Anthon, $\frac{1}{8,5}$ à l'ébullition, $\frac{1}{100}$ à froid.

Ayant essayé de la déterminer, j'ai obtenu avec surprise, dans mes premiers essais, des résultats qui varient de $\frac{1}{30}$ à $\frac{1}{50}$ pour une température de 18 degrés. Cependant j'opérais sur un sel parfaitement pur et dans les conditions qui suffisent ordinairement pour éviter toute erreur. Je faisais dissoudre un excès de sel à l'aide de l'ébullition, puis je le laissais cristalliser par refroidissement, et au bout de deux jours je déterminais, par l'évaporation, la quantité de sel contenue dans l'eau.

En poursuivant ces essais, j'ai reconnu que la solubilité était d'autant plus grande que le sel avait été soumis à une ébullition plus prolongée. Cette observation m'a conduit à la série des expériences suivantes, qui mettent en évidence cette influence.

Une certaine quantité de paratungstate a été dissoute

dans l'eau bouillante, puis soumise à une ébullition prolongée pendant plusieurs jours, en rajoutant de l'eau pour éviter le dépôt du sel. Après chaque jour d'ébullition une partie du sel cristallisait pendant la nuit; je déterminais la quantité du sel demeurée en dissolution, puis, pour être certain que la composition du sel dissous ne changeait pas, je faisais redissoudre les cristaux déposés dans l'eau mère, et je recommençais l'ébullition.

J'ai réussi ainsi, au bout de quelques jours, à avoir une dissolution qui, décantée de dessus les cristaux qui s'y étaient formés, retenait 1 partie de sel dissoute dans 5,62 parties d'eau à 18 degrés.

Une partie de cette dissolution, concentrée de nouveau par l'évaporation dans le vide sec, a donné un précipité blanc, amorphe, qui a donné à l'analyse exactement la composition du paratungstate ordinaire. L'eau mère séparée de ce dépôt retenait 1 partie de sel dans 3,40 d'eau.

Le reste de cette même dissolution a été conservé dans un flacon fermé. Il s'y est formé très-lentement de beaux cristaux de paratungstate de potasse. La solubilité déterminée à divers intervalles a été trouvée :

Le 1er jour....... $\frac{1}{5,62}$,

Après 26 jours.... $\frac{1}{11,9}$,

Après 153 jours... $\frac{1}{15,6}$,

Après 334 jours... $\frac{1}{15,6}$.

On voit que la solubilité diminue très-lentement, puis qu'elle atteint une limite fort éloignée encore de ce qu'on peut considérer comme la solubilité normale du paratungstate de potasse. Car si on la détermine en agitant pen-

dant deux ou trois jours le sel en fines lamelles dans de l'eau froide, on la trouve seulement de $\frac{1}{71}$ à 20 degrés.

Il me semble que l'on peut donner deux explications différentes de ces faits, qui ne peuvent évidemment pas être comparés aux phénomènes ordinaires de sursaturation. Ou bien l'ébullition prolongée détermine la transformation isomérique du paratungstate de potasse en un sel beaucoup plus soluble qui ne repasse que très-lentement à son premier état; ou bien ce sel se partage, sous l'influence de l'ébullition, en deux autres sels beaucoup plus solubles qui ne réagissent que très-lentement l'un sur l'autre à la température ordinaire, et seulement lorsque la dissolution est assez concentrée pour régénérer le paratungstate primitif.

Dans tous les cas, il m'a été impossible d'extraire de la dissolution un sel différent du paratungstate, ce qui ne permet pas de décider entre ces deux hypothèses. Mais nous verrons plus loin que le paratungstate de soude donne lieu à des réactions exactement semblables, et qu'alors il est facile de démontrer la transformation qu'il a éprouvée par l'ébullition en deux sels de composition différente; il est donc infiniment probable que la seconde explication est la seule véritable aussi pour le paratungstate de potasse.

Paratungstate de soude : $5\,NaO,\ 12\,WO^3,\ 28\,HO$.

Prisme oblique non symétrique.

Le sel se présente en beaux cristaux, le plus souvent un peu laiteux, mais parfois aussi parfaitement limpides et éclatants. Ils se composent du prisme MN, terminé par la base oblique P, largement tronqué par les faces latérales E, et quelquefois aussi par la face antérieure A très-étroite. On y observe aussi habituellement les faces μ et ν, et plus rarement une facette *e* entre A et E (*fig.* 12).

Ils sont souvent aplatis, offrant l'apparence de tables hexagonales; mais l'aplatissement a lieu tantôt parallèlement à la base P, tantôt suivant les faces latérales E. L'un des deux axes optiques est à peu près perpendiculaire à la base, la barre noire traversant les anneaux colorés est parallèle à l'intersection de la base avec la face N.

Souvent aussi l'apparence est celle d'un prisme presque rectangulaire PE, terminé par un pointement à quatre pans MN $\mu\nu$.

Les cristaux ont été déjà décrits par M. Scheibler; je donne ses mesures à la suite des miennes.

	Calculé.		Observé.	Scheibler.
E : M.......	113°.54	*	113'.54	»
E : A.......	87.15		87. 0	»
E : N.......	61.39	*	61.39	62.40
M — N.......	127.45		127.45	»
P : e.......	135.36		135.30	»
P : E.......	92.30	*	92.30	92.45
P : M.......	112.32	*	112.32	112.42
P : μ.......	62.22	*	62.22	62.30
M : μ.......	129.50		129.50	129.39
P : A.......	113.24		113.25	»
P : N.......	109.21		109.33	109.30
P : ν.......	61.56		61.55	62.14
N : ν.......	132.35		132.22	132.22
E : μ.......	110.38		110.40	»
E : ν.......	61.27		61.36	»
μ — ν.......	130.48		130.56	130.50
N : μ.......	108.10		108.20	»
e : M.......	123. 5		123. 2	»
M : ν.......	105.35		106. 0	105.12

Angles plans de la base P...	E : M...	114°.53'.40"
	E : A...	85.54.20
	E : N...	58.44. 0
Angles plans de la face E....	P : M...	113.35.30
	P : μ....	50.10. 0

Bien qu'il soit beaucoup plus soluble que le sel correspondant de potasse, il se forme et cristallise avec la plus grande facilité, en sorte qu'il sert également de point de départ pour la préparation des autres tungstates de soude.

Son analyse a donné les résultats suivants :

Eau chassée à 100 degrés.......	10,42
Eau chassée par calcination.....	3,54
Eau totale........	13,96

Ces nombres sont la moyenne d'un grand nombre de déterminations.

	Acide tungstique.	Soude.
	77,20	8,54
	78,03	8,21
	77,60	8,67
	77,27	8,67
	77,30	8,59
Moyenne.	77,48	8,54

M. Scheibler, s'étant servi de ce sel pour étudier les diverses méthodes d'analyse des tungstates, en a fait un très-grand nombre d'analyses qui lui ont donné en moyenne :

Acide tungstique.....	77,325
Soude.............	8,632
Eau...............	14,040

La formule qui me paraît correspondre le mieux à ces nombres est celle de Laurent :

$$5NaO,\ 15WO^3,\ 28HO.$$

		Calculé.	Mes analyses.	Scheibler.
$12WO^3$....	1392	77,38	77,48	77,325
$5NaO$....	165	8,61	8,54	8,632
$28HO$.....	252	14,01	13,96	14,040
	1799	100,00	99,98	99,997

21 équivalents d'eau, chassés à 100 degrés, correspondraient à 10,51 pour 100; j'ai trouvé 10,42.

Si l'on calcule d'après les analyses le rapport en équivalents de la soude et de l'acide tungstique, on trouve :

D'après les analyses de M. Scheibler...	1 : 2,394
D'après les miennes.............. ..	1 : 2,424

Si nous résumons maintenant toutes les analyses qui ont été faites des paratungstates alcalins, en ne prenant dans chacune d'elles que le rapport en équivalents de la base à l'acide, nous trouvons :

Paratungstate d'ammoniaque ordinaire,	Lotz.....	1:2,391
Paratungstate d'ammoniaque ordinaire,	Scheibler.	1:2,368
Paratungstate d'ammoniaque ordinaire,	Marignac.	1:2,425
Paratungstate d'ammoniaque cristallisé à 100°,	Lotz.....	1:2,382
Paratungstate d'ammoniaque cristallisé à 100°,	Marignac.	1:2,403
Paratungstate de potasse,	Scheibler.	1:2,432
Paratungstate de potasse,	Marignac.	1:2,404
Paratungstate de soude,	Scheibler.	1:2,394
Paratungstate de soude,	Marignac.	1:2,424
	Moyenne générale.	1:2,403

Cette comparaison me paraît mettre en évidence l'exactitude du rapport $5:12 = 1:2,40$ admis par Laurent, plutôt que celui de $3:7 = 1:2,333$ adopté par MM. Lotz et Scheibler (1).

Le paratungstate de soude, desséché à une température aussi peu élevée que possible, peut se redissoudre complétement dans l'eau; mais si on le chauffe jusqu'à fusion, il se

(1) Depuis la rédaction de cet article, j'ai tenté quelques essais qui me paraissent propres à décider cette question. Ils consistent à déterminer la proportion d'acide carbonique expulsée du carbonate de soude par la fusion avec les paratungstates de potasse ou de soude. Cette détermination, bien différente de celle de l'élimination de l'acide carbonique par l'acide silicique, se fait avec une très-grande précision. Elle a lieu en effet au rouge

décompose. Si on le traite alors par l'eau, il laisse dissoudre un mélange de paratungstate et de tungstate neutre; il reste un résidu blanc, pulvérulent, formé par un tungstate acide tout à fait insoluble. M. Scheibler a analysé ce résidu et lui a trouvé la composition d'un quadritungstate $NaO,4WO^3$. J'ai trouvé le même résultat pour un produit obtenu dans les mêmes conditions. Mais si l'on décompose le paratungstate au rouge sombre, de manière à éviter l'agglomération du produit, le résidu des lavages est plus riche en acide tungstique et en renferme au moins 5 équivalents.

Le paratungstate de soude exige environ douze fois son poids d'eau froide pour se dissoudre. Mais si l'on essaye de déterminer sa solubilité en le dissolvant à l'aide de l'ébullition, et laissant cristalliser l'excès de sel par le refroidissement, on trouve les résultats les plus discordants, dus à la transformation qu'éprouve ce sel par l'ébullition avec l'eau, donnant naissance à de nouveaux sels beaucoup plus solubles.

Les deux séries d'expériences suivantes montrent cette transformation et le retour inverse qui s'effectue ensuite à la longue.

On a fait une dissolution saturée à 35 ou 40 degrés; l'excès de sel a cristallisé par le refroidissement, puis la

---

sombre, et dès qu'elle est terminée à cette température on peut chauffer jusqu'à la chaleur la plus élevée sans voir se former aucune nouvelle bulle de gaz dans la masse liquide.

Voici les résultats de ces expériences :

Acide carbonique expulsé.

	FORMULE de Laurent.	FORMULE de Lotz.	Trouvé.
Paratungstate de soude (calciné).....	9,95	9,72	9,98
Paratungstate de potasse (calciné).....	9,47	9,23	9,52

solubilité, déterminée à divers intervalles, a été trouvée :

Après 1 jour à 18°.....	9,25	d'eau pour 1 de sel.
Après 12 jours à 18°.....	11,26	»
Après 77 jours à 18°.....	10,92	»
Après 227 jours à 16°.....	11,90	»
Aprés 410 jours à 20°.....	11,74	»

Ces nombres paraissent donner la solubilité normale du paratungstate de soude.

Une autre dissolution a été soumise à une ébullition très-prolongée ; par le refroidissement elle a déposé quelques cristaux de paratungstate. Enfermée alors dans un flacon, elle a continué pendant fort longtemps à en déposer, et les essais ont donné :

Après 1 jour...........	0,68	d'eau pour 1 de sel.
Après 2 jours..........	0,91	»
Après 12 jours..........	2,59	»
Après 72 jours à 18°.....	6,88	»
Après 222 jours à 16°	9,75	»
Après 405 jours à 20°.....	8,80	»

On voit que la solubilité se rapproche, plus que pour le sel de potasse, de sa valeur normale, sans cependant y revenir complétement.

Mais ce qui distingue surtout ces phénomènes de ceux que présente le paratungstate de potasse, c'est que si l'on prend la dissolution sursaturée du sel de soude et qu'on la laisse cristalliser par l'évaporation spontanée à l'air libre, il s'y forme, au milieu de beaucoup de paratungstate ordinaire, des cristaux qui en diffèrent complétement par leur forme et leur composition, et que je décrirai un peu plus loin sous le nom de tungstate acide de soude prismatique. Si l'on pousse l'évaporation jusqu'au bout, les derniers cristaux qui se forment sont imprégnés d'une petite quantité d'une eau mère sirupeuse qui finit par se prendre en une masse vitreuse renfermant probablement du métatungstate de soude.

Paratungstate de soude cristallisé à 60 *ou* 80 *degrés :*
$5NaO, 12WO^3, 25HO$.

Prisme rhomboïdal oblique.

Cristaux prismatiques allongés, souvent aplatis suivant l'une des faces du prisme oblique MM. Ils sont terminés par la base P et portent de petites facettes μ sur les arêtes inférieures (*fig.* 6).

Ils sont assez éclatants, mais généralement striés, en sorte que leurs angles n'ont pu être mesurés qu'avec une approximation de 1 à 2 degrés. Il ne serait pas impossible que le prisme fût oblique non symétrique.

	Calculé.		Observé.
M—M.......	110°.12'	*	110°.12' (moyenne).
{ P : M.......	114.20	*	114.20
{ P : μ........	47.40	*	47.40
μ — μ........	124.41		125.12
{ P : (MM)	120. 9		»
{ P : (μμ)	40.30		»

Ces cristaux s'obtiennent très-facilement par l'évaporation d'une dissolution de paratungstate de soude à une température un peu élevée, mais cependant encore éloignée de l'ébullition. Ils ont été déjà signalés par la plupart des chimistes qui ont étudié les tungstates.

Leur analyse m'a donné :

		Calculé.	Trouvé.	
$12WO^3$.....	1392	78,55	78,73	78,57
$5NaO$.....	155	8,75	8,72	8,74
$25HO$......	225	12,70	12,58	12,67
	1772	100,00	100,03	99,98

La perte d'eau à 100 degrés a été de 9,45 et 9,58 pour 100. Le calcul indiquerait 9,15, en supposant qu'il reste à cette température 7 équivalents d'eau.

M. Scheibler n'a pas analysé complétement ce sel; il indique seulement la proportion d'eau qu'il a trouvée de 12,05 à 12,11 pour 100.

Paratungstate de soude cristallisé à 100 degrés :
$5NaO, 12WO^3, 21HO.$

Octaèdre oblique non symétrique.

Ces cristaux sont formés de l'octaèdre *m*, *n*, μ, ν, tronqué au sommet assez largement par la base P et latéralement par les faces E (*fig.* 13). Les faces donnent habituellement plusieurs images; les angles sont assez variables.

	Calculé.		Observé.
E : *m*	130°.58′		132°.00′
E : *n*	59. 8		60.00
m — *n*	108.10	*	108.10
E : μ	128.27		128.10
E : ν	60.15		60.50
μ — ν	111.48		»
P : E	90.47		90.30
P : *m*	113.50	*	113.50
P : μ	62. 6	*	62. 6
P : *n*	116.15	*	116.15
P : ν	57.40	*	57.40
m : ν :	84.47		85. 6
n : μ	85.30		85 32

Angles plans de la base P...	E : *m*	135°.18′.10″
	E : *n*	54.38.10
	m — *n*	99.20
Angles plans de la face E...	P : *m*	121.33.40
	P : μ	52.32

J'ai obtenu quelquefois des cristaux de ce sel mélangés avec ceux du précédent. Voici toutefois dans quelle circonstance accidentelle je l'ai rencontré en grande quantité.

Une masse assez considérable de paratungstate de soude ordinaire, encore imprégnée d'eau mère, avait été réunie dans une capsule et portée dans une étuve à 100 degrés. Au bout de deux ou trois heures cette masse était sèche et effleurie à la partie supérieure, mais l'intérieur encore très-humide présentait des cavités renfermant les cristaux brillants du sel octaédrique dont il est ici question.

L'analyse de ce sel a donné :

		Calculé.	Trouvé.	
12 WO^3.....	1392	80,18	80,10	80,23
5 NaO.....	155	8,93	8,96	8,94
21 HO.......	189	10,89	10,93	»
	1736	100,00	99,99	

La proportion d'eau chassée à 100 degrés a été de 7,43 à 7,73, correspondant à 15 équivalents (7,78).

Tungstate acide de soude prismatique :

$3NaO, 7WO^3, 21HO$.

Prisme oblique non symétrique.

Cristaux prismatiques allongés, à huit pans, M, N, A, E, les faces N et A étant en général assez larges, tandis que M et E sont très-étroites. Les cristaux se terminent par la base oblique P, ils offrent de plus de petites facettes *m*, *μ* et e^2 (*fig.* 14).

Ils sont assez éclatants, mais striés longitudinalement sur les faces du prisme. Ils offrent cette particularité que, dans la limite de l'exactitude des mesures, le prisme paraît parfaitement symétrique, les faces A et E étant perpendiculaires l'une sur l'autre, et chacune d'elles étant également inclinée sur M et N; mais la base est oblique sur toutes ces faces, en sorte que toutes les modifications sont sans symétrie.

	Calculé.		Observé.
E : M......	132°.45′		132°.44′
E : A.......	90. 0	*	90. 0
E : N.......	47.15		47.12
M—N.......	94.30	*	94.30
P : e^2.......	135.20		135.40
P : E.......	92.46		92.40
P : *m*.......	145. 6		145.30
P : M.......	96.44	*	96.44
P : μ.......	39.52	*	39.52
P : A.......	96.36	*	96.36
P : N.......	92.57		92.55
e^2 : *m*.......	149.30		149.18
e^2 : N......	63.19		64. 0
m : N.......	94.49		94.42
A : *m*.......	120.38		120.10
A : μ.......	112. 9		112.15
A : e^2.......	94.28		94.22
E : *m*.......	115.13		115.19
E : μ.......	113.25		113.12
N : μ.......	90.25		90.33

Angles plans de la base P...	E : M.....	132°.44′. 0″
	E : A.....	89.40.40
	E : N.....	46.55.10
Angles plans de la face A...	P : *m*.....	153. 0.20
	P : M.....	92.47.30
	P : μ.....	28.11.40

J'ai déjà indiqué l'origine de ce sel. Il se forme lors de l'évaporation spontanée, ou par le refroidissement d'une dissolution de paratungstate de soude modifiée par l'ébullition. Mais ses cristaux sont toujours mélangés de beaucoup de paratungstate ordinaire, et s'ils s'en distinguent aisément par leur apparence prismatique allongée et leurs groupements bacillaires, il est difficile de les en débarrasser complétement par le triage. Il paraît beaucoup plus so-

luble, et surtout plus rapidement soluble que le paratungstate, mais cela ne donne pas un moyen de le purifier. En effet, lorsqu'on essaye de faire cristalliser de nouveau la dissolution ainsi purifiée, soit par la concentration et le refroidissement, soit par l'évaporation à une basse température dans le vide, on voit qu'il repasse en très-grande partie à l'état de paratungstate. On peut ainsi, par plusieurs cristallisations successives, le ramener en entier à cet état; il reste seulement à la fin une petite quantité d'une eau mère incristallisable, qui se dessèche en masses tuberculeuses, comme le fait toujours un mélange de paratungstate et de tungstate neutre.

Sous l'influence de la chaleur, ce sel fond d'abord dans son eau de cristallisation, puis il se dessèche et se comporte ensuite comme le paratungstate.

Le dosage de l'eau m'a donné de 16,96 à 17,25 pour 100, dont 14,0 pour 100 sont chassés à une température de 100 degrés.

Quant à l'acide tungstique et à la soude, quatre analyses, exécutées sur des cristaux aussi bien triés que possible, m'ont donné les résultats suivants rapportés au sel anhydre :

					Moyenne.
Acide tungstique...	89,52	89,57	89,82	89,70	89,65
Soude..........	10,12	10,19	10,25	10,13	10,17
	99,64	99,76	100,07	99,83	99,82

La formule qui se rapproche le plus de ces résultats est

$7WO^3$...........	812	89,72
$3NaO$...........	93	10,28
	905	100,00

C'est précisément le rapport admis par MM. Lotz et Scheibler dans les paratungstates ordinaires.

Le sel cristallisé renferme 21 équivalents d'eau :

		Calculé.	Trouvé.
$7WO^3$......	812	74,22	»
$3NaO$......	93	8,51	»
$21HO$.......	189	17,27	19,96 à 17,25
	1094	100,00	

17 équivalents d'eau (13,98 pour 100) sont chassés à 100 degrés.

La transformation du paratungstate de soude par l'ébullition en sel prismatique et en métatungstate pourrait s'exprimer ainsi :

$$5(5NaO,12WO^3) = 8(3NaO,7WO^3) + NaO,4WO^3.$$

La transformation du sel prismatique en paratungstate et tungstate neutre par cristallisation pourrait avoir lieu comme suit :

$$7(3NaO,7WO^3) = 4(5NaO,12WO^3) + NaO,WO^3.$$

Dans l'un et l'autre cas, on voit que la proportion de métatungstate ou de tungstate neutre doit être très-faible en poids, comparée à celle de l'autre sel, en sorte qu'en raison de leur grande solubilité il est difficile de constater leur présence dans l'eau mère visqueuse qui imprègne les derniers cristaux. Il est possible aussi que, dans la dernière réaction, il se forme, non du tungstate neutre de soude, mais un sel intermédiaire, non cristallisable, auquel M. Scheibler attribue la formule

$$2NaO,3WO^3,7HO.$$

Comme preuve de la variété des combinaisons de l'acide tungstique, je signalerai encore deux sels de soude, parfaitement caractérisés par leurs formes cristallines, que j'ai obtenus accidentellement dans le cours de mes recherches, mais que je n'ai pu reproduire à volonté.

Tungstate acide de soude : $2NaO, 5WO^3, 11HO$.

Les cristaux sont des prismes rhomboïdaux obliques, PMM, offrant les facettes μ et μ^2 sur les arêtes postérieures (*fig.* 15).

	Calculé.		Observé.
	° ′		° ′
M—M.........	124. 0	*	124. 0
P : M.........	115. 0	*	115. 0
P : μ^2.........	79. 6		79.30
P : μ..........	49.35	*	49.35
μ^2 : μ^2.........	118.51		118.32
μ—μ..........	133.33		133.32
P : (MM).......	118.36		
P : ($\mu^2\mu^2$)......	77.19		
P : ($\mu\mu$)	45. 8		

Angle plan de la base, 117° 36′.

Je n'ai obtenu que quelques cristaux de cette forme, qui m'ont servi à l'analyse suivante :

0^{gr},473 ont donné :

Eau...............	0,064	13,54	pour 100.
Acide tungstique....	0,3684	77,88	»
Chlorure de sodium.	0,075	8,39	»
Ou soude.........	0,0397		

$5WO^3$.......	580	78,27	77,88
$2NaO$.......	62	8,37	8,39
$11HO$........	99	13,36	13,53
	741	100,00	99,80

On pourrait presque avec autant de raison considérer ce sel comme une variété dimorphe du paratunsgtate ordinaire.

J'ai obtenu ce sel à plusieurs reprises, mais toujours quelques cristaux seulement dans une masse de paratungstate ordinaire.

Tungstate acide de soude : $3NaO, 7WO^3, 16HO$.

Prisme oblique non symétrique.

Cristaux prismatiques, un peu allongés suivant l'axe vertical et très-nets. Ils offrent le prisme MN, tronqué par les faces latérales E, la base P, une facette *e* sur l'un des angles latéraux, et les facettes μ et ν sur les arêtes postérieures (*fig.* 16). Les faces verticales sont assez striées, E et M dominent.

	Calculé.		Observé.
	° ′		° ′
E : N.......	115.23		115.24
E : M.......	56. 5		55.30
M—N.......	120.42		120.10
E : *e*.......	130.45	*	130.45
E : P.......	82.40	*	82.40
P : *e*.......	131.55		131.56
E : μ.......	116.58		116.50
E : ν.......	58.45	*	58.45
μ—ν.......	121.47		121.49
M : ν.......	92.27		92.50
P : M.......	121.52		122.10
P : μ.......	62.32	*	62.32
M : μ.......	120.40		120.22
P : N.......	116.16		116.30
P : ν.......	55.39		55.40
N : ν.......	119.24		119.10
μ : *e*.......	133.50	*	133.50
μ : N.......	85. 6		85.20
N : *e*.......	131.16		131.30

		° ′ ″
Angles plans de la base P...	E : M.......	125.36.40
	E : N.......	56.56.10
	M : N.......	111.19.30
Angles plans de la face E...	P : N.......	123.42.10
	P : ν.......	54. 2.10

J'ai obtenu, une seule fois, une abondante cristallisation de ce sel dans une dissolution de paratungstate de soude

4.

renfermant du carbonate. Elle contenait aussi un peu de sel de potasse; cependant je n'en ai trouvé qu'une quantité insignifiante dans les cristaux que j'ai analysés. Je ne les ai d'ailleurs jamais vus se former dans mes essais de préparation des paratungstates doubles de potasse et de soude.

Deux analyses très-concordantes, faites sur ces cristaux, m'ont donné des résultats qui diffèrent à peine de ceux que fournit le paratungstate de soude ordinaire, mais qui cependant s'accordent encore mieux avec la formule que MM. Lotz et Scheibler ont admise pour ce sel.

		Calculé.	Trouvé.	
$7WO^3$.....	812	77,41	77,15	77,38
$3NaO$.....	93	8,86	8,85	8,77
$16HO$.....	144	13,73	13,90	14,05
	1049	100,00	99,90	100,20

La perte d'eau à 100 degrés est de 10,50 pour 100, correspondant à 12 équivalents.

Redissous dans l'eau, il repasse par cristallisation à la forme du paratungstate ordinaire.

Paratungstates ammonico-sodiques.

J'ai tenté quelques essais sur les paratungstates doubles, dans l'espérance que leur composition éclaircirait les doutes qui peuvent rester sur la constitution de ces sels. Mais les résultats obtenus sont loin d'être décisifs.

J'ai commencé par les paratungstates de soude et d'ammoniaque. Les dissolutions de ces deux sels ont été mélangées, le premier étant en excès pour contre-balancer l'influence de la faible solubilité du sel d'ammoniaque. Par des concentrations successives j'ai obtenu trois produits; le premier et le troisième paraissaient bien distincts, tandis que le deuxième offrait un mélange des deux précédents. Ces sels doubles ne pouvant être purifiés par la cristallisation, qui en sépare d'abord du paratungstate d'ammo-

niaque, j'ai étudié la forme et la composition du premier et du troisième produit.

Premier sel.

Lamelles nacrées, rhomboïdales, extrêmement petites et minces. Elles paraissent symétriques (*fig.* 17), mais cette symétrie pourrait bien ne provenir que d'une hémitropie parallèle à la base P. La petitesse des cristaux ne permettant que des mesures approximatives, je ne puis fixer le système cristallin.

P : *m*........	101 à 102°
P : *n*........	102 à 104
m — *n*........	88 à 89

L'analyse de ces cristaux donne, entre la soude et l'ammoniaque, assez exactement le rapport de 1 : 3 en équivalents. Ainsi, le partage des bases n'a lieu ni par tiers, ni par cinquièmes; sa composition n'est donc pas plus en faveur de la formule de Lotz que de celle de Laurent. Elle pourrait s'exprimer ainsi :

$$5\left(\frac{1}{4}\,NaO + \frac{3}{4}\,AzH^4O\right),\ 12\,WO^3 + 12\,HO.$$

		Calculé.	Trouvé.
$12\,WO^3$.........	1392,00	85,07	84,57
$\frac{15}{4}\,AzH^4O$.......	97,50	5,96	6,07
$\frac{5}{4}\,NaO$.........	38,75	2,37	2,21
$12\,HO$..........	108,00	6,60	»
	1636,25	100,00	

Second sel.

Ce sont encore des lamelles rhomboïdales, nacrées, très-minces, semblables aux précédentes, mais cependant avec des angles très-différents. On peut, dans la limite d'incertitude des mesures, les rapporter à un prisme rhomboïdal

droit. Elles se composeraient de l'octaèdre rhomboïdal *m* largement basé, et tronqué latéralement par les faces E (*fig.* 18).

	Calculé.		Observé.
$m - m$	105°.10′	*	105°.10′
$m \smile m$	95.14		95.20
P : *m*	114.50	*	114.50
E : *m*	127.25		127.30
P : E	90.00		90 à 91°

Dans ce sel, plus riche en soude que le précédent, le rapport de la soude à l'ammoniaque a été trouvé de 3 : 5 ou de 1,88 : 3,12, assez rapproché par conséquent de 2 : 3. Sa composition s'exprimerait ainsi par la formule

$$3AzH^4O,\ 2NaO,\ 12WO^3 + 15HO.$$

		Calculé.	Trouvé.
$12WO^3$	1392	83,50	83,19
$3AzH^4O$	78	4,68	5,07
2NaO	62	3,72	3.63
15HO	135	8,10	»
	1667	100,00	

Paratungstates sodico-potassiques.

Si l'on mêle les paratungstates de potasse et de soude en proportions à peu près équivalentes, et si l'on fait cristalliser par des concentrations successives, on obtient la série suivante :

1° Du paratungstate de potasse;

2° De petits cristaux grenus ou lamellaires d'un premier sel double;

3° Un second sel double en cristaux plus nets, offrant l'apparence de tables rhomboïdales à bords biseautés;

4° Du paratungstate de soude ordinaire.

J'ai constaté par l'analyse que les premiers cristaux ne renferment que des traces de soude et les derniers des

traces de potasse ; il n'y a pas de sel double isomorphe avec les sels simples. Je n'ai jamais obtenu d'autre forme intermédiaire que les deux que je viens de signaler.

Premier sel double.

Petits cristaux en lames rhomboïdales sans modification, à angles assez variables, paraissant appartenir au système du prisme oblique non symétrique (*fig.* 19).

P : M.......	103 à 104°
P : N.......	100°30′ à 101°30′
M—N.......	87°30′ à 88°

L'analyse de ces cristaux donne, pour la soude et la potasse, sensiblement le rapport de 1 : 4, et conduit à la formule

$$NaO, 4KO, 12WO^3 + 15HO.$$

		Calculé.	Trouvé.	
$12WO^3$.....	1392	79,72	80,44	80,85
4KO.......	188	10,77	10,21	10,50
NaO......	31	1,78	1,69	1,46
15HO......	135	7,73	7,70	»
	1746	100,00	100,04	

Second sel double.

Octaèdres obliques non symétriques, *m*, *n*, *μ*, *ν*, largement basés, et tronqués en avant par la face A (*fig.* 20). Cristaux assez éclatants, mais à angles assez variables, souvent maclés, et à faces un peu courbes.

	Calculé.		Observé.
P : A........	95°40′	*	95°40′
{ P : *m*.........	114.40	*	114.40
{ P : *μ*.........	66.51		66.34
{ P : *n*.	120.40	*	120.40
{ P : *ν*.........	69. 6		69.40

	Calculé.		Observé.
m—n.........	88°.30′		88°.35′
μ—ν.........	83. 2		83.14
m : A.	128.20	*	128.20
A : ν.........	117.34	*	117.34
n : A.	120.35		120.48
A : μ.........	56.50		57.10

Angles plans de la base P.	A : m......	129°.49′.00″
	A : n.	122.23.20
Angles plans de la face A..	P : m......	117. 8.20
	P : n.	122.27.40

J'ai préparé deux fois ce sel double. Chaque fois j'en ai analysé séparément deux portions, la première choisie parmi les premiers cristaux qui se forment après que le sel précédent a cessé de se produire, la seconde parmi les derniers cristaux qui prennent naissance avant ceux du paratungstate de soude. Le rapport de la potasse à la soude, en équivalents, a été :

Pour les premiers cristaux, de. 1 : 2,394 et 2,404
Pour les derniers.......... 1 : 2,810 et 2,960
La moyenne serait... 1 : 2,642 ou 3 : 8

La composition varie, comme on le voit, entre des limites assez étendues. Si l'on admet, comme cela paraît probable, que la composition normale est comprise entre les limites extrêmes, on peut adopter les rapports de 3 : 8 ou de 2 : 5. En tout cas le partage des bases n'a lieu ni par tiers ni par cinquièmes, et n'est par conséquent pas plus en faveur de l'une que de l'autre des deux formules qui ont été attribuées aux paratungstates.

La formule fractionnaire qui s'accorderait le mieux avec la moyenne des analyses serait

$$5\left(\frac{3}{11}\,KO + \frac{8}{11}\,NaO\right),\ 12WO^3,\ 25HO.$$

		Calculé.	Premiers cristaux.		Derniers.	
12 WO^3..	1392,0	77,60	77,75	77,75	77,85	77,92
$\frac{15}{11}$ KO..	64,1	3,58	3,83	3,81	3,34	3,26
$\frac{40}{11}$ NaO..	112,7	6,23	6,05	6,02	6,18	6,35
25HO...	225,0	22,54	12,50	12,50	12,55	12,60
	1793,8	100,00	100,13	100,08	99,92	100,13

Paratungstate sodico-barytique.

Je n'ai pas préparé moi-même ce sel double; j'en prends la description et l'analyse dans le Mémoire de M. Scheibler.

Si, dans une dissolution bouillante de paratungstate de soude, on verse peu à peu de l'eau de baryte tant que le précipité que détermine cette addition se redissout par l'agitation, il se forme au bout de peu de temps par le refroidissement un précipité grenu, qui paraît sous le microscope formé de cristaux très-nets en lames rhomboïdales.

M. Scheibler attribue à ce sel la formule

$$2NaO, BaO, 7WO^3, 14HO.$$

Mais si l'on compare les résultats de son analyse au calcul d'après cette formule, on trouve un écart inconciliable avec l'exactitude ordinaire des analyses de ce chimiste. Si l'on prend dans cette analyse le rapport en équivalents de la baryte à la soude, on trouve celui de 1 : 1,44 ou sensiblement de 2 : 3. L'analyse de M. Scheibler est représentée beaucoup plus exactement par la formule

$$3NaO, 2BaO, 12WO^3, 24HO.$$

		Calculé.	Trouvé.	Calculé d'après la formule de M. Scheibler.
12 WO^3.....	1392	75,08	75,34	75,42
3NaO.......	93	5,02	4,66	5,76
2BaO......	153	8,25	7,99	7,12
24HO......	216	11,65	12,00	11,70
	1854	100,00	99,99	100,00

Paratungstate ammonico-magnésien.

Si l'on verse du sulfate de magnésie dans une dissolution bouillante de paratungstate d'ammoniaque, il se forme par le refroidissement un précipité cristallin, qui paraît pur et homogène.

Son analyse m'a donné des résultats conformes à la formule

$$2AzH^4O, 3MgO, 12WO^3, 24HO.$$

		Calculé.	Trouvé.	
$12WO^3$.....	1392	80,88	30,78	81,47
$2AzH^4O$....	52	3,02	3,22	»
3MgO......	61	3,55	3,52	3,25
24HO......	216	12,55	»	»
	1721	100,00		

M. Lotz avait déjà préparé et analysé un sel semblable, et admis que l'ammoniaque et la magnésie y entraient dans le rapport de 1 : 2. Mais il semble qu'il n'avait pas obtenu un produit parfaitement homogène, car, dans deux analyses, il a obtenu pour la magnésie 4,97 et 3,70 pour 100. Le second résultat s'éloigne peu de celui que j'ai trouvé.

D'après ce même savant, le paratungstate ammonico-zincique renfermerait l'ammoniaque et l'oxyde de zinc dans le rapport de 1 : 2; pour le paratungstate ammonico-cadmique, ce rapport serait de 1 : 4.

En résumé, les recherches faites jusqu'ici sur les paratungstates doubles ne permettent pas une conclusion rigoureuse sur la constitution de ces sels. Elles montrent qu'ils peuvent se combiner entre eux dans des proportions assez variées. Cependant le partage des bases paraît s'opérer plus souvent par cinquièmes que par tiers. Les recherches me semblent donc plutôt en faveur de la formule attribuée à ces sels par Laurent, que de celle qu'a proposée M. Lotz et que M. Scheibler a adoptée.

MÉTATUNGSTATES.

J'ai déjà dit que j'aurai peu de chose à ajouter au beau travail de M. Scheibler sur les métatungstates. J'ai obtenu comme lui les trois principaux sels alcalins de ce genre, ceux de potasse, de soude et d'ammoniaque, en beaux cristaux octaédriques à base carrée. Leurs angles se rapprochent tellement de ceux de l'octaèdre régulier, qu'il m'a été impossible de constater si ce sont des octaèdres aigus ou obtus, bien que la disposition des modifications et surtout l'examen optique ne laissent aucun doute sur leur système cristallin.

Mes analyses, parfaitement d'accord avec celles de M. Scheibler, montrent qu'ils renferment 4 équivalents d'acide tungstique pour 1 de base. Le sels de potasse et d'ammoniaque contiennent 8 équivalents d'eau, celui de soude en renferme 10.

Il n'y a qu'un seul point sur lequel je ne partage pas la manière de voir de M. Scheibler. Suivant lui, les métatungstates renfermeraient 1 équivalent d'eau essentiel à leur constitution, en sorte que celle-ci devrait s'exprimer par la formule

$$MO, HO, 4WO^3 + x Aq.$$

Il me paraît douteux qu'il en soit ainsi.

D'une part, en effet, ce sont des sels neutres, car si leur dissolution communique à la teinture de tournesol une coloration faiblement violacée, il suffit d'une trace d'ammoniaque pour rétablir aussitôt la couleur bleue. D'un autre côté, j'ai constaté que le métatungstate de soude peut perdre la totalité de son eau sans changer de nature, pourvu que la dessiccation ait lieu à la température la plus basse possible, fort inférieure au rouge. Remis ensuite en présence de l'eau, il semble, il est vrai, au premier moment, avoir complétement perdu sa solubilité; mais, au bout de quelques heures, à la température ordinaire, il est compléte-

ment rentré en dissolution, et les acides ne précipitent point cette dissolution.

Je me bornerai à décrire deux sels appartenant à ce genre, dont M. Scheibler n'a pas parlé.

Métatungstate de potasse aciculaire.

Si l'on ajoute de l'alcool à une dissolution de métatungstate de potasse, il se forme un précipité qui se redissout facilement par la chaleur; puis, par le refroidissement, on obtient une abondante cristallisation en prismes très-déliés.

Ce sel, très-soluble dans l'eau, ne diffère du métatungstate octaédrique que par la proportion d'eau.

Ces cristaux paraissent appartenir au prisme rhomboïdal oblique. Ils présentent un prisme rhomboïdal MM tronqué latéralement par les faces E et plus rarement par les antérieures A. Le plus souvent ces aiguilles n'offrent aucune terminaison distincte. Quelquefois elles se terminent par une face oblique *e*, que l'on peut considérer comme la moitié d'un biseau terminal; la seconde face *e* manque, ou est si faiblement indiquée, qu'il m'a été impossible de constater exactement sa position (*fig.* 21).

	Calculé.		Observé.
	° ′		° ′
M — M.......	127. 0	*	127.0
E : M.......	116.30		116.0 à 117
E : A.......	90. 0		90.0
E : *e*........	119. 0	*	119.0
M : *e*........	130. 0	*	130.0
M′ : *e*........	77.52	*	78.0
A : *e*........	118.28		»
A : (*ec*)......	123. 1		»

Sa composition est exprimée par la formule

$$KO, 4WO^3 + 5Aq.$$

		Calculé.	Trouvé.
$4WO^3$........	464	83,45	82,95
KO.........	47	8,45	8,33
5 HO.........	45	8,10	8,40
	556	100,00	99,68

Ce sel ne s'effleurit pas à la température ordinaire; la dessiccation à 100 degrés lui fait perdre 6,8 à 6,9 pour 100 d'eau, ce qui correspond à 4 équivalents (calculé 6,48).

M. Scheibler a remarqué que la cristallisation du métatungstate de potasse octaédrique est souvent accompagnée de celle d'un sel en longues et fines aiguilles, qu'une nouvelle cristallisation ramène à l'état d'octaèdres. J'ai observé le même fait, et je n'ai pas réussi mieux que lui à analyser ce sel, qui ne se forme qu'en petite quantité et qui reste imprégné d'une eau mère visqueuse qu'on ne peut complétement séparer. Il me semble probable que ce sel aciculaire est le même que celui qui se forme facilement en présence de l'alcool.

Métatungstate et azotate d'ammoniaque.

Prisme hexagonal régulier.

Ce sel cristallise en gros et beaux cristaux limpides, ne présentant le plus souvent que le prisme hexagonal M avec la base P. Quelquefois, cependant, les arêtes du prisme sont tronquées par de petites faces A du second prisme; on y rencontre aussi les petites facettes *a* et $a^{\frac{1}{2}}$ (*fig.* 22).

	Observé.		Calculé.
	° ′		° ′
M — M.......	120. 0		120. 0
M : A.......	150. 0		150. 0
P : $a^{\frac{1}{2}}$.......	150.16		150.10
P : *a*........	131.12	*	131.12
P : A.......	90. 0		90. 0
P : M.......	90. 0		90. 0

	Observé.	Calculé.
$a - a$	135°.48′	135°.54′
{ M : a	130.40	130.44
{ $a \smile a$	98.40	98.52
$a^{\frac{1}{2}} - a^{\frac{1}{2}}$	151.17	»
{ M : $a^{\frac{1}{2}}$	115.26	115.10
{ $a^{\frac{1}{2}} \smile a^{\frac{1}{2}}$	129. 8	»

J'ai obtenu ce sel en même temps que le métatungstate d'ammoniaque octaédrique, lorsque j'ai essayé de préparer celui-ci selon la méthode de Laurent, en traitant le paratungstate d'ammoniaque par l'acide azotique. C'est évidemment ce sel qu'a obtenu Laurent lui-même dans cette préparation, mais qu'il n'a pas analysé et qu'il signale comme appartenant probablement à un nouveau genre de tungstates.

On peut également le préparer en soumettant à la cristallisation un mélange d'azotate d'ammoniaque et de métatungstate octaédrique. Mais il faut que l'azotate soit en excès. En effet, si l'on essaye de redissoudre ce sel double dans l'eau pure pour le faire recristalliser, on voit se former d'abord des cristaux de métatungstate. Il faut aussi se garder de laver avec de l'eau les cristaux qu'on veut analyser. On doit se borner à bien les essuyer.

Chauffé, il décrépite, puis se décompose sans fondre. L'analyse en a été faite en dosant l'acide tungstique par calcination, l'ammoniaque par distillation avec la potasse, et l'acide azotique par l'ébullition prolongée avec du carbonate de baryte, filtration, évaporation et dessiccation de l'azotate de baryte qui était demeuré seul en dissolution.

La composition de ce sel est exprimée par la formule

$$AzH^4O, AzO^5 + 2(AzH^4O, 4WO^3) + 4Aq.$$

		Calculé.	Trouvé.
$8WO^3$.........	928	84,67	84,10
$3AzH^4O$......	78	7,12	7,17
AzO^5........	54	4,93	5,01
4Aq..........	36	3,28	»
	1096	100,00	

La moitié de l'eau est chassée à une température de 100 degrés.

FLUOTUNGSTATES.

Je n'ai pas réussi mieux que Berzélius, qui a le premier étudié quelques-uns de ces sels, à obtenir de véritables fluotungstates. Lors même que l'on fait dissoudre les tungstates dans de l'acide fluorhydrique en excès et qu'on les soumet longtemps à l'action de cet acide bouillant, on ne parvient à chasser que la moitié de l'oxygène, et les produits que l'on obtient peuvent être considérés comme des combinaisons de tungstates et de fluotungstates, que je désignerai, par abréviation, sous le nom de *fluoxytungstates*.

Ces sels sont pour la plupart solubles et cristallisables. Bien qu'ils correspondent, en général, par leur composition, aux tungstates neutres, ils se forment également par l'action de l'acide fluorhydrique sur tous les tungstates, même sur les métatungstates ; seulement leur formation est alors accompagnée d'une abondante séparation d'acide tungstique lorsque l'excès d'acide fluorhydrique, qui le maintenait d'abord en dissolution, est chassé par l'évaporation. Quelquefois, cependant, il se forme alors des composés acides, mais ils ont peu de stabilité et se détruisent lorsqu'on essaye de les redissoudre et de les faire cristalliser de nouveau dans l'eau pure.

Je n'ai pas réussi à préparer ceux des métaux dont les fluorures sont très-difficilement solubles dans l'acide fluorhydrique, par exemple ceux de calcium, de baryum, de ma-

gnésium. Lorsqu'on traite les tungstates correspondants par l'acide fluorhydrique, celui-ci ne dissout que l'acide tungstique et laisse insoluble le fluorure métallique; ou bien, si celui-ci se dissout momentanément dans un excès d'acide, il se sépare ensuite pendant la concentration.

L'analyse de ces sels présente assez de difficulté. Le dosage de l'acide tungstique et de la base métallique n'en offre aucune, puisqu'on peut facilement décomposer ces sels par l'acide sulfurique. Mais il n'en est pas de même de celui du fluor. Je n'ai essayé, pour cette détermination, qu'une seule méthode qui a passablement réussi dans plusieurs cas; elle consiste à transformer le sel en sulfotungstate par un courant très-prolongé d'acide sulfhydrique en présence d'un excès d'ammoniaque, puis à précipiter le fluor par le chlorure de calcium. Du reste, dans tous les sels que j'ai dû analyser, la proportion du fluor ne pouvait pas laisser d'incertitude par suite du dosage direct des autres éléments. L'eau, en effet, quand ces sels en renferment, peut être facilement déterminée par la calcination avec de l'oxyde de plomb.

Comme la plupart des fluorures, ces sels, même à l'état sec, attaquent rapidement les vases de verre et ne peuvent y être conservés. Lorsqu'on verse un acide dans leur dissolution, il ne s'y forme pas immédiatement un précipité; mais, au bout de peu temps, la liqueur se trouble et laisse déposer de l'hydrate tungstique en quantité d'autant plus grande qu'elle est plus étendue.

Fluoxytungstate neutre d'ammoniaque.

Prisme rhomboïdal droit.

Ce sel se présente avec des apparences assez variées, bien que résultant toujours des combinaisons des mêmes formes. Je signalerai surtout les trois suivantes :

(*Fig.* 23.) Tables rectangulaires biseautées, résultant

d'une large base P et des facettes a, $e^{\frac{1}{2}}$ et $e^{\frac{1}{4}}$. Quelquefois les angles sont tronqués par de très-petites faces de l'octaèdre m.

(*Fig.* 24.) Prismes aciculaires $e^{\frac{1}{2}}$, terminés par le biseau a, portant quelquefois aussi les faces m.

Ces deux formes, bien déterminées, se produisent en général en présence d'un excès d'acide fluorhydrique. Lorsqu'on fait redissoudre ces cristaux dans l'eau pure, on obtient par l'évaporation des lamelles rhomboïdales (*fig.* 25) à bords arrondis, offrant à leurs extrémités aiguës l'aspect d'ogives très-élégantes. Le plus souvent elles ne permettent aucune mesure; mais on en rencontre quelquefois sur lesquelles on reconnaît très-bien les faces a et $e^{\frac{1}{2}}$ reliées par une élégante courbure.

	Calculé.		Observé.
M — M.......	100°.55′		»
P : a........	112.20	*	112.20
$a \wedge a$........	44.40		44.35
P : $e^{\frac{1}{4}}$.......	153.20		153.30
P : $e^{\frac{1}{2}}$.......	134.52	*	134.52
$e^{\frac{1}{2}} \wedge e^{\frac{1}{2}}$.......	89.44		89.56
$m \smile m$.......	85.21		»
m — m.......	105.16		105. 0
a : m.......	142.38		142.33
P : m.......	107.35		107.10
$m \wedge m$.......	35.10		»
a : $e^{\frac{1}{2}}$.......	105.33		105 38
a : m.......	55.35		55.38
$e^{\frac{1}{2}}$: m.......	130. 2		»

Ce sel est très-soluble dans l'eau. Il se décompose par la chaleur sans fondre, et laisse par grillage un résidu d'acide tungstique. Si on le calcine trop rapidement, il dégage des vapeurs lourdes de fluorure de tungstène. Calciné dans un creuset fermé, il laisse un oxyde bleu.

Sa dissolution concentrée donne, par l'addition d'ammoniaque, un abondant précipité qui se redissout facilement dans un excès d'ammoniaque. Par l'évaporation à l'air libre, il s'y forme un abondant dépôt lamellaire de paratungstate d'ammoniaque, et un sel en croûtes adhérentes à la capsule qui, redissous dans de l'eau chaude et ammoniacale, donne par le refroidissement des cristaux octaédriques réguliers d'un fluoxytungstate dont je donnerai plus loin l'analyse.

Ce sel ne subit aucune altération à 100 degrés. Il a laissé par grillage 69,70 et 70,80 pour 100 d'acide tungstique. Par distillation avec la potasse il a donné 15,76 et 16,12 pour 100 d'ammoniaque, ou 10,91 et 11,16 d'ammonium. Mélangé avec de la chaux vive, humecté d'eau, puis desséché et calciné, il a perdu 16,50 pour 100. Cette perte, correspondant exactement au poids de l'ammoniaque, prouve que le sel est anhydre. Le dosage du fluor par le chlorure de calcium, après conversion en sulfotungstate par l'hydrogène sulfuré, a donné 24,21 pour 100, nombre probablement un peu trop fort, car il est difficile d'éviter qu'il ne reste un peu d'acide tungstique et que le fluorure de calcium ne soit par conséquent mélangé d'un peu de tungstate de chaux.

Ces résultats conduisent à la formule

$$WO^2F^2, AzH^4,$$

que l'on peut mettre aussi sous la forme

$$AzH^4F, WF^3 + AzH^4O, WO^3.$$

		Calculé.	Trouvé.	
W.......	92	56,10	55,28	55,68
AzH^4....	18	10,97	10,91	11,06
2F.......	38	23,17	24,21	»
2O......	16	9,76	»	»
	164	100,00		

Fluoxytungstate d'ammoniaque basique.

Octaèdre régulier. Réfraction simple.

C'est le sel dont j'ai indiqué l'origine dans l'article précédent.

L'eau pure ne le redissout pas complétement; il reste un léger résidu qui disparaît facilement par l'addition d'ammoniaque. La dissolution laisse déposer, par l'évaporation spontanée, du paratungstate d'ammoniaque.

Il ne subit aucune altération à 100 degrés. A une température plus élevée, il perd de l'ammoniaque, puis d'abondantes vapeurs de fluorure ammonique et d'acide fluorhydrique, et laisse un résidu d'acide tungstique.

Son analyse conduit à la formule simple

$$2WO^3, 3AzH^4F.$$

Mais une telle constitution n'est pas admissible. Peut-être conviendrait-il de le formuler ainsi :

$$3AzH^4F, WF^3 + 3(AzH^4O, WO^3).$$

		Calculé.	Trouvé.	
2W.............	184	53,65	53,30	54,60
$3AzH^4$............	54	15,74	15,30	»
3F..............	57	16,62	16,56	16,02
6O..............	48	13,99	»	»
	343	100,00		

Fluoxytungstate d'ammoniaque acide.

Prisme rhomboïdal droit.

Les cristaux de ce sel, composés d'un prisme MM, tronqué latéralement par les faces E, et terminés par la base P bordée par les facettes *m* et e^2 (*fig.* 26), ne paraissent jamais isolés, mais toujours groupés suivant l'axe vertical comme les cristaux d'arragonite. Aussi le plus souvent ne peut-on constater que les faces M et *m*.

	Calculé.		Observé.
M—M.......	124° 50′	*	124°.50′
E : M.......	117.40	*	117.30
P : *m*.......	122.30	*	122.30
P : M.......	90. 0		90. 5
M : *m*.......	147.30		147.36
m‿*m*.......	83.15		»
m — *m*.......	134. 2		134.20
E : *m*.......	112.59		112.56
P : e^2.......	124.31		124.14
P : E.......	90. 0		90. 0
e^2 : *m*.......	128.47		128.34
e^2 : M.......	67.35		67.35

Ce sel se produit quelquefois lorsqu'on traite le paratungstate d'ammoniaque par l'acide fluorhydrique, bien que le plus souvent on n'obtienne que le fluoxytungstate neutre et un précipité d'acide tungstique. Il se décompose au contact de l'eau en laissant séparer de l'acide tungstique, mais on peut le redissoudre et le faire cristalliser en présence d'acide fluorhydrique.

Son analyse a donné :

Acide tungstique, par grillage : 75,10 = tungstène	59,56	p. 100.
Ammoniaque, par distillation avec la potasse....	8,61	»
Ammoniaque et eau, par calcination avec la litharge.............................. ..	14,43	»
D'où l'on déduit pour l'eau.................	5,82	»

Ces résultats conduisent à la formule

$$AzH^4O, WO^3 + WF^3 + 2HO.$$

		Calculé.	Trouvé.
2W.......	184	59,55	59,56
AzH^4......	18	5,82	5,96
3F........	57	18,45	»
4O........	32	10,36	»
2HO......	18	5,82	5,82
	309	100,00	

Mais la formule simple supposée ci-dessus n'offre aucune vraisemblance.

Parmi les diverses manières dont on peut interpréter la constitution de ce sel, je signalerai surtout les deux suivantes :

$$AzH^4F, WF^3 + AzH^4O, WO^3 + 2Aq + 2(HF, WO^3)$$

ou

$$3(AzH^4F, 2WF^3, 2Aq) + 4(AzH^4O, 2WO^3, 2Aq).$$

Cependant, des considérations que l'on trouvera exposées plus loin, à l'occasion de la forme cristalline du fluoxytungstate de cuivre, me font douter de la convenance de considérer ces sels comme des combinaisons complexes de tungstates et de fluotungstates, et je crois qu'il est beaucoup plus naturel et plus simple de grouper le fluor avec l'oxygène. On pourrait ainsi donner aux trois sels ammoniacaux que je viens de décrire les formules suivantes :

Fluoxytungstate d'ammoniaque neutre.... AzH^4, WO^2F^2

Fluoxytungstate basique.............. $3AzH^4 \left\{ \begin{matrix} WO^2F^2 \\ WO^4 \\ F \end{matrix} \right.$

Fluoxytungstate acide .... $\begin{matrix} AzH^4 \\ 2H \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} WO^2F^2 \\ WO^4 \\ F \end{matrix} \right.$

Fluoxytungstate neutre de potasse.

Prisme rhomboïdal oblique?

Ce sel cristallise habituellement en lamelles nacrées, excessivement minces. Lorsqu'il se dépose lentement dans une dissolution renfermant de l'acide fluorhydrique en excès, on obtient des cristaux plus épais, en lames carrées ou octogones, mais dont les bords sont striés comme ceux des micas, et qui paraissent formées d'une pile de lamelles groupées souvent en sens contraires (*fig.* 27). Ils paraissent se rapporter à un prisme rhomboïdal dans lequel l'angle de la base serait très-voisin de 90 degrés. On trouve une multitude d'incidences diverses de la base sur les faces latérales, et l'incertitude est encore augmentée par la confusion qui se fait ordinairement entre les faces du prisme rectangulaire et celles du prisme rhomboïdal.

Il m'a semblé que les angles que l'on retrouve le plus constamment pouvaient assez bien s'accorder avec l'hypothèse d'un prisme rhomboïdal oblique, l'angle de la base étant de 90 degrés. J'ai établi, dans cette hypothèse, le tableau suivant qui n'a d'autre but que de donner une idée des relations des diverses faces :

	Calculé.
P : $a^{\frac{1}{2}}$	141°58′
P : a	128.40
P : a^2	119.18
P : a^3	115.53
P : A	107.52
P : α	81.10
P : $\alpha^{\frac{2}{3}}$	68.29
P : $\alpha^{\frac{1}{2}}$	57.39
P : m	119.30
P : μ	83.44
m — m	104. 2

	Observé.
$\mu - \mu$	90°.41′
P : $e^{\frac{1}{2}}$	133.42
P : $e^{\frac{2}{3}}$	125.38
P : e	115.32
P : e^2	103.26
P : e^4	96.49
P : E	90. 0
m : a^3	140.14
e : a^3	100.51
e : α	86.17
e^4 : a^3	87. 2
e^4 : α	91. 3

Les angles que l'on observe le plus constamment sont ceux qui correspondent aux faces a^3, α, e^4 et e.

Ce sel est celui que l'on obtient le plus habituellement en traitant un tungstate de potasse quelconque, mais surtout le tungstate neutre, par l'acide fluorhydrique. Il ne subit aucune altération par des dissolutions et cristallisations répétées. Il est peu soluble, exigeant dix-sept fois son poids d'eau à 15 degrés pour se dissoudre.

Chauffé à 100 degrés, il perd toute son eau. Au rouge il entre en fusion, dégage par l'action de l'humidité de l'air de l'acide fluorhydrique et perd peu à peu sa fusibilité par suite de la séparation d'une partie de l'acide tungstique. Mais, si l'on continue le grillage jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs acides, on voit que le sel a repris vers la fin une grande fluidité, étant converti en tungstate neutre de potasse. Si on le laisse alors refroidir, il se prend d'abord en une masse vitreuse; puis, à une température plus basse, cette masse vitreuse se fendille subitement et foisonne en se transformant en une fine poussière blanche. Le résidu se dissout dans l'eau facilement et complétement.

Pour analyser ce sel, on s'est borné à doser l'eau par dessiccation à 100 degrés, le fluor en précipitant par le chlorure de calcium, après avoir ajouté de l'ammoniaque et traité par l'hydrogène sulfuré; enfin on a déterminé le poids du tungstate neutre de potasse produit par un grillage prolongé.

On a obtenu ainsi la formule

$$KWF^2O^2 + Aq, \quad \text{ou} \quad KF, WF^3 + KO, WO^3 + 2Aq$$

qui ne diffère de celle du fluoxytungstate d'ammoniaque que par la présence d'eau de cristallisation. C'est du reste la composition que Berzélius avait déjà assignée à ce sel.

		Calculé.	Trouvé.	
W........	92	47,42	»	
K........	39	20,10	»	
2F........	38	19,59	19,88	
2O........	16	8,25	»	
HO........	9	4,64	4,55	4,60
	194	100.00		

La conversion par grillage en tungstate de potasse a donné 84,0 et 83,9 pour 100. Le calcul indique 84,02.

Fluoxytungstate acide de potasse.

Prisme rhomboïdal droit, isomorphe avec le sel correspondant d'ammoniaque.

Ces cristaux, plus nets que ceux du sel d'ammoniaque, et non maclés, sont en général formés d'un prisme hexagonal M, M, E, et d'un pointement symétrique *m*, *m*, e^2, et quelquefois terminés par une base P (*fig.* 26).

	Calculé.		Observé.
M—M.....	124°40′	*	124°40′
E : M......	117.40		117.40
m ∧ *m*......	64.34	*	64.34
P : *m*......	122.17		122.20
M : *m*......	147.43		147.40

	Calculé.	Observé.
$m \smile m$......	83°. 2′	82°.54′
$m - m$......	133.46	133.36
E : m......	113. 7	113. 0
$e^2 : m$......	128.41	128.43
e^2 : M.....	67.25	67.20
P : e^2......	124.14	124.10
E : e^2......	145.46	146. 0

On obtient ce sel, soit en faisant dissoudre le précédent dans l'acide fluorhydrique, soit directement en traitant le paratungstate de potasse par cet acide en excès. On ne peut le faire recristalliser qu'en présence d'un excès d'acide fluorhydrique; autrement il se forme du fluoxytungstate neutre.

Chauffé à 100 degrés il perd son eau (5,3 pour 100), puis il se comporte à peu près comme le sel précédent, sauf que le résidu est moins fusible, présente à chaud une couleur jaune et ne se dissout qu'incomplétement dans l'eau.

Deux analyses en ont été faites, l'une sur le sel cristallisé en l'attaquant par l'acide sulfurique, l'autre sur le résidu du grillage, en le fondant avec un poids déterminé de carbonate de soude pour lui rendre sa solubilité et décomposant par l'acide chlorhydrique. J'ai fait aussi un dosage du fluor.

Les résultats conduisent à la même formule que pour le sel d'ammoniaque.

		Calculé.	Trouvé.	
2W........	184	55,76	55,80	55,12
K........	39	11,82	11,14	11,49
3F........	57	17,27	17,40	»
4O........	32	9,70	»	»
2HO.......	18	5,45	5,36	5,30
	330	100,00		

Le grillage a donné 84,65 et 84,50 de tungstate acide de potasse, le calcul indique 84,54 pour 100.

Considéré comme une combinaison de tungstate et de fluotungstate de potasse, il se formulerait

$$3(\mathrm{KF},\ 2\mathrm{WF}^3,\ 2\mathrm{Aq}) + 4(\mathrm{KO},\ 2\mathrm{WO}^3,\ 2\mathrm{Aq}).$$

Fluoxytungstate neutre de soude.

Prisme rhomboïdal oblique ?

Petits cristaux offrant la forme d'octaèdres basés, composés du prisme rhomboïdal MM, du biseau terminal *ee* et des faces latérales E (*fig.* 28). Ils paraissent assez nets, mais les faces du prisme M sont toujours un peu courbes, en sorte que les angles M*e* varient d'une manière irrégulière, de 107 à 113 degrés, sans que je puisse assurer si le prisme doit être considéré comme droit ou oblique.

	Observé.	
M—M	115°.40′	environ.
M : E	122.10	»
e ∧ *e*	101. 0	»
E : *e*	129.30	»

	Admis.	Observé.
M : *e*	112°.36′	107 à 113°
M′ : *e*	107. 2	
(MM) : (*ee*)	94. 0	

Ce sel est le seul que j'aie obtenu en traitant par l'acide fluorhydrique soit le tungstate neutre, soit le paratungstate de soude.

Il fond très-facilement au rouge naissant, en ne subissant qu'une perte de poids insignifiante dans un creuset fermé. Mais si on le calcine plus fortement au contact de l'air, il se décompose, perd d'abord de sa fusibilité en se remplissant d'une matière jaune, probablement de l'acide tungstique ou un tungstate acide qui peu à peu se redissout par suite de

l'oxydation du fluorure de sodium, en sorte qu'à la fin il ne reste plus que du tungstate neutre de soude, très-fusible, complétement soluble dans l'eau. La perte de poids accompagnant cette transformation a été de 13,5 à 13,7 pour 100. Le calcul indique 13,02 d'après la formule

$$NaWF^2O^2 \quad \text{ou} \quad NaF, WF^3 + NaO, WO^3.$$

		Calculé.	Trouvé,
W.......	92	54,44	53,70
Na........	23	13,61	13,51
2F........	38	22,48	24,50
2O	16	9,47	»
	169	100,00	

Cette composition avait aussi été déjà indiquée par Berzélius.

Fluoxytungstate de zinc.

Prisme oblique non symétrique.

Les cristaux de ce sel, en général très-nets, offrent l'apparence d'un prisme presque rectangulaire P, E, aplati suivant la base P, et terminé par le biseau M, N. Les facettes μ, α, ν se rencontrent aussi, mais en général peu développées (*fig.* 29).

	Calculé.		Observé.
E : M......	117°.26′	*	117°.26′
E : N......	51.40	*	51.40
M—N......	114 14		114.14
P : E......	91.20	*	91.20
P : M......	113.50	*	113.50
P : μ......	67. 0	*	67. 0
P : N......	109.28		109.40
P : ν.......	68.44		69. 0
P : α.......	63.30		63. 0
E : μ.......	116.26		116.30
E : α.......	81. 7		81.30
E : ν.......	51. 1		51.10

	Calculé.	Observé.
	° ′	° ′
M : α......	117.13	117. 0
N : α.......	124.15	124. 2
N : μ.......	98.28	98.20

		° ′ ″
Angles plans de la base P...	E : M......	119.34.20
	E : A......	80.44.40
	E : N......	48.13.20
Angles plans de la face E...	P : M......	116.19. 0
	P : μ......	63.23. 0

L'un des axes optiques est à peu près perpendiculaire à la base P; je n'ai pas pu reconnaître la position du second.

Les cristaux sont extrêmement sensibles aux variations de l'humidité atmosphérique, tombant en déliquescence par un temps pluvieux, tandis qu'ils s'effleurissent rapidement quand l'air est sec.

Très-soluble dans l'eau, il fond bien au-dessous de 100 degrés dans son eau de cristallisation. Il se convertit par calcination et grillage en tungstate de zinc.

L'analyse en a été faite d'une manière rapide, très-suffisante dans ce cas :

L'eau est dosée par la calcination avec de l'oxyde de plomb; d'un autre côté on détermine, sur un échantillon exactement semblable, la perte de poids résultant de la calcination et du grillage. La différence entre ces deux pertes exprime le changement de poids produit par la substitution de l'oxygène au fluor; multipliée par $\frac{19}{11}\left(\frac{F}{F-O}\right)$, elle donne très-exactement le poids du fluor. L'acide tungstique et l'oxyde de zinc sont séparés approximativement par l'action de l'acide sulfurique sur le tungstate de zinc provenant du grillage.

Ces résultats conduisent à la formule

$$ZnWF^2O^2 + 10\,Aq \quad \text{ou} \quad ZnF,\ WF^3 + ZnO,\ WO^3 + 20\,Aq.$$

		Calculé.	Trouvé.	
W......	92,0	34,27	35,45	33,83
Zn......	32,5	12,10	12,28	13,56
2F......	38,0	14,15	14,42	14,34
2O......	16,0	5,96	»	»
10Aq.....	90,0	33,52	33,40	33,10
	268,5	100,00		

Fluoxytungstate de cuivre.

Prisme rhomboïdal oblique.

Les cristaux de ce sel présentent, comme forme dominante, l'octaèdre *mμ* basé. On y observe souvent aussi, comme faces subordonnées, le prisme M et le biseau *e* tronquant les arêtes de l'octaèdre primitif, et les faces E sur les angles latéraux (*fig.* 30).

Je joins aux angles de ces cristaux ceux du fluotitanate de cuivre (1), pour mettre en évidence leur parfait isomorphisme.

	Calculé.		Observé.	Fluotitanate.
	° ′		° ′	° ′
M—M.........	106.40		»	»
E : M.........	126.40		»	»
P : *m*.........	142.20	*	142.20	142.41
P : M.........	100.35		100.30	»
P : μ.........	47.20	*	47.20	47.45
m—*m*.........	136.25		136.30	137.12
E : *m*.........	111.48		111.40	111.24
μ—μ.........	126.56	*	126.56	127. 6
E : μ.........	116.32		116.30	116.27
P : *e*.........	151.16		151 30	»
P : E.........	90. 0		90.10	90. 0
m : *e*.........	150.46		150.30	»
m—μ.........	114.46		»	114.16
P : (*mm*)......	148.29		»	»
P : (MM)......	103.14		»	»
P : (μμ)......	40.45		»	»

(1) *Annales des Mines*, 5e série, t, XV, p. 264.

Ce sel, assez soluble dans l'eau, cristallise très-facilement. Ses cristaux, inaltérables à l'air, ne perdent point de leur poids à la température de 100 degrés. A une chaleur plus élevée ils décrépitent, puis perdent de l'eau et de l'acide fluorhydrique, et se convertissent en tungstate par une calcination prolongée au contact de l'air.

L'analyse en a été faite de la même manière que celle du fluoxytungstate de zinc; seulement on a effectué plus exactement la séparation de l'acide tungstique et de l'oxyde de cuivre, en attaquant par le carbonate de soude le tungstate de cuivre produit par le grillage du fluoxytungstate.

L'analyse conduit à la formule

$$CuWF^2O^2 + 4Aq \quad \text{ou} \quad CuF, WF^3 + CuO, WO^3 + 8Aq.$$

		Calculé.		
W.......	92,00	43,04	43,10	43,20
Cu.......	31,75	14,86	14,53	14,76
2F......	38,00	17,77	18,36	17,94
2O......	16,00	7,49	»	»
4Aq.....	36,00	16,84	16,65	»
	213,75	100,00		

Le tableau des angles rapporté plus haut montre l'identité de forme presque absolue de ce sel et du fluotitanate de cuivre, isomorphe lui-même avec le fluostannate et le fluosilicate du même métal. Une telle analogie, dans un système aussi complexe que celui du prisme rhomboïdal oblique, pourrait difficilement être considérée comme accidentelle. Mais on a la preuve évidente de l'isomorphisme absolu de ces sels dans ce fait que le fluoxytungstate de cuivre forme, avec le fluorure ammonique, un composé que je décrirai plus loin, qui correspond exactement à celui que forme, dans les mêmes circonstances, le fluotitanate, et qui a exactement aussi la même forme cristalline.

Au premier abord il semble difficile d'expliquer l'isomorphisme de deux sels dont la constitution paraît si diffé-

rente. Cependant il est facile de voir que cette différence ne résulte que des conventions adoptées dans le système de leurs formules.

Remarquons d'abord que les relations d'isomorphisme ne se manifestent que lorsqu'on compare les constitutions atomiques des corps et non leurs formules en équivalents; il suffit de rappeler, comme exemple, les perchlorates et les permanganates. Or si nous prenons les formules atomiques, et si nous laissons de côté toute hypothèse sur le mode de groupement des éléments, nous devrons adopter les formules suivantes :

Fluotitanate de cuivre.......	$CuTiF^6 + 4H^2O$,
Fluoxytungstate de cuivre...	$CuWF^4O^2 + 4H^2O$.

Sous cette forme, l'isomorphisme de ces deux sels n'a plus rien d'étonnant. Il est toutefois remarquable et conduit à deux conséquences importantes. La première, c'est que le fluor et l'oxygène, malgré la différence de constitution atomique de leurs équivalents, peuvent cependant, dans certains cas, se remplacer, atome pour atome, comme éléments isomorphes. La seconde, c'est que c'est probablement à tort que les fluoxytungstates ont été considérés, depuis Berzélius, comme des combinaisons de tungstates et de fluotungstates. Dans cette hypothèse, en effet, leur isomorphisme avec les fluotitanates, fluostannates, etc., serait tout à fait inexplicable. Il faut évidemment leur laisser la formule la plus simple qui résulte de leur analyse, MWF^2O^2 en équivalents, ou MWF^4O^2 en atomes, et les considérer comme des tungstates dans lesquels une partie de l'oxygène est remplacée par du fluor.

Il peut paraître surprenant que, parmi tous les sels de ce genre que j'ai pu étudier, le fluoxytungstate de cuivre soit le seul qui manifeste cette relation d'isomorphisme avec le groupe des fluotitanates, fluostannates, etc. Mais il faut remarquer que les relations d'isomorphisme, résultant

d'une analogie de constitution atomique, n'ont pas de limite absolue. Lorsque cette analogie est très-grande, l'isomorphisme se présente presque constamment; à mesure qu'elle diminue au contraire, l'isomorphisme demeure encore possible, mais ne se manifeste que de plus en plus rarement.

Fluoxytungstate de cuivre et fluorure ammonique.

Prisme carré, MM, tronqué sur ses angles par de petites faces triangulaires *a* et plus rarement sur les arêtes des bases par les facettes *m* (*fig.* 31).

Les faces P et M sont souvent un peu courbes, mais les facettes *a* sont d'une parfaite netteté.

	Calculé.	Observé.	Fluotitanate.
	° ′	° ′	° ′
M—M.......	90. 0	90. 0	90. 0
a—*a*.......	117 4 *	117. 4	117.35
a : M.......	121.28	121 à 122	»
a ∧ *a*.......	84.50	84.52	»
P : *a*.......	132.25	132 à 133	132.53
P : *m*.......	122.52	123	123.17

Ce sel double cristallise très-facilement lorsqu'on ajoute du fluorure ammonique à la dissolution du sel précédent.

L'analyse, exécutée comme celle du sel précédent, conduit à la formule

$$AzH^4F + 2(CuWF^2O^2 + 4Aq).$$

		Calculé.	Trouvé.
2W.........	184,0	39,61	39,42
2Cu.........	63,5	13,67	13,67
AzH^4.........	18,0	3,88	»
5F.........	95,0	20,45	20,50
4O.........	32,0	6,89	»
8Aq.........	72,0	15,50	»
	464,5	100,00	

Les poids réunis de l'eau et de l'ammoniaque, déterminés par la calcination avec l'oxyde de plomb, ont été trouvés de 21,30 pour 100 ; la formule exige 21,10.

Cette composition correspond exactement à celle du composé isomorphe de fluorure ammonique et de fluotitanate de cuivre (1) :

$$AzH^4F + 2(CuF, TiF^2 + 4Aq).$$

Les fluoxytungstates de nickel, de cadmium et de manganèse sont déliquescents, ne cristallisant que dans des dissolutions sirupeuses, en petits cristaux groupés en mamelons, qu'il m'a été impossible de déterminer. Celui de nickel renferme 10 équivalents d'eau comme celui de zinc. Ces sels se décomposent partiellement par l'évaporation; ils ne se redissolvent complétement que par l'addition d'acide fluorhydrique.

Je n'ai pas réussi non plus à obtenir des cristaux déterminables de fluoxytungstate d'argent. Il est également très-soluble et se décompose facilement par l'évaporation de sa dissolution.

SILICOTUNGSTATES.

J'ai signalé au commencement de ce Mémoire la découverte d'un sel de ce genre dans les eaux mères de la préparation du tungstate d'ammoniaque. Mais il est facile de préparer ces sels, du moins ceux à base alcaline, en faisant bouillir la dissolution des tungstates acides avec de la silice gélatineuse, jusqu'à ce qu'elle ne se trouble plus par l'addition d'un acide. Filtrée alors et concentrée par l'évaporation, elle donne des cristaux de silicotungstates.

L'analyse de ces sels étant très-longue, je suis loin de pouvoir en présenter déjà une histoire un peu complète. Je continue leur étude, mais je puis, dès à présent, en signaler les propriétés les plus générales.

---

(1) *Annales des Mines*, 5e série, t. XV, p. 267.

Les silicotungstates de potasse, de soude et d'ammoniaque sont assez solubles et plusieurs d'entre eux cristallisent très-bien. Ils ressemblent sous plusieurs rapports aux métatungstates. Ainsi leur dissolution n'est point troublée par les acides, même à l'ébullition; elle ne l'est point non plus par l'hydrogène sulfuré, même en présence des acides. L'ammoniaque ne les précipite pas immédiatement; cependant, par une digestion prolongée dans un flacon fermé, il se forme un précipité de silice, mais ce précipité se redissout par l'ébullition, par suite de l'expulsion de l'ammoniaque. La calcination les décompose en les rendant en partie insolubles, comme lorsqu'il s'agit des tungstates acides. La fusion avec les alcalis ou les carbonates alcalins les transforme en un mélange de tungstate et de silicate.

Ils présentent une grande stabilité; ainsi, lorsqu'on les fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique concentré et qu'on évapore à siccité, le résidu se redissout complétement dans l'eau, converti seulement en un mélange de chlorure et d'un silicotungstate acide.

Tous les sels que j'ai obtenus jusqu'ici paraissent renfermer des proportions relatives invariables d'acide tungstique et d'acide silicique, savoir : 10 équivalents du premier pour 1 du second, en sorte qu'on peut les considérer comme renfermant un même acide silicotungstique formé de ces deux acides dans ces proportions. A l'état neutre, ces sels renferment 4 équivalents de base; mais cet acide a une grande tendance à former des sels acides et des sels doubles que l'on ne peut comprendre dans une formule générale qu'à la condition de doubler les nombres indiqués ci-dessus, en sorte qu'on devrait les exprimer par

$$8MO, 20WO^3, 2SiO^2.$$

Cette tendance à la formation de sels doubles m'a empêché d'obtenir jusqu'à présent un silicotungstate de baryte pur qui m'aurait permis d'isoler l'acide silicotungstique.

Je me bornerai à décrire dans ce Mémoire les silicotungstates d'ammoniaque, espérant pouvoir présenter plus tard une étude plus complète de ces sels.

Silicotungstate neutre d'ammoniaque.

Prisme rhomboïdal droit.

Ce sel se présente habituellement sous la forme de prismes courts, terminés par une base droite, sans aucune autre modification. Très-rarement une facette *m* extrêmement mince tronque les arêtes des bases (*fig.* 32).

Ces cristaux sont assez striés et ne permettent pas des mesures très-précises.

	Calculé.		Observé.
	° ′		° ′
M—M........	119. 0	*	119. 0
P : *m*........	136.45	*	136.45
P : M........	90. 0		90. 0
m—*m*.	139.18		»
m—*m*........	107.38		107.50

Il se prépare facilement par l'ébullition d'un tungstate acide d'ammoniaque avec de la silice gélatineuse. Seulement il faut, après avoir filtré et concentré la liqueur, y ajouter de l'ammoniaque pour remplacer celle qui a été chassée par l'ébullition. Si un excès d'ammoniaque détermine la précipitation d'une partie de la silice, celle-ci se redissout bientôt par l'ébullition et le sel cristallise par le refroidissement.

Il est parfaitement neutre, très-soluble dans l'eau chaude, et reste en dissolution dans quatre fois et demie son poids d'eau à 18 degrés. Sa dissolution perd facilement de l'ammoniaque par l'ébullition et laisse déposer après cela un sel acide non cristallisable.

Pour analyser ce sel, et généralement tous les silicotungstates d'ammoniaque, on dose l'ammoniaque, comme à l'ordinaire, par distillation avec la potasse, et l'acide tungstique avec l'acide silicique par calcination. Mais il est

difficile de déterminer exactement la proportion de chacun de ces deux acides. Le traitement du produit calciné par l'acide fluorhydrique, suivi d'évaporation et de calcination, ne chasse pas complétement l'acide silicique. On peut fondre ce produit avec du carbonate de soude, redissoudre dans l'eau et précipiter la silice par le chlorhydrate d'ammoniaque; ou bien le fondre avec du bisulfate de potasse, puis traiter par l'eau et l'ammoniaque qui dissolvent l'acide tungstique; mais aucune de ces méthodes ne donne des résultats parfaitement sûrs. Le procédé qui m'a paru le plus simple et le plus exact consiste à traiter deux portions du même sel, l'une par la calcination seule pour avoir le poids des deux acides réunis, l'autre par la calcination aussi, mais après avoir dissous le sel dans l'acide fluorhydrique et évaporé à siccité.

Les résultats obtenus conduisent à la formule

$$4AzH^4O, 10WO^3, SiO^2 + 8Aq.$$

		Calculé.	Trouvé.	
$10WO^3$.....	1160	84,92	85,40	84,85
SiO^2.......	30	2,20	2,10	2,30
$4AzH^4O$....	104	7,61	7,44	7,47
$8HO$.......	72	5,27	»	»
	1366	100,00		

A 100 degrés, ce sel perd 4 équivalents d'eau, soit 2,63 pour 100 (trouvé 2,70). Un dosage direct de la silice après fusion avec le carbonate de soude m'a donné 2,05 pour 100.

Silicotungstates acides d'ammoniaque.

A. Lorsque la dissolution du sel précédent est soumise à l'ébullition pendant quelque temps, elle ne fournit plus de cristaux par le refroidissement, mais elle laisse déposer un sel amorphe, blanc, opaque, mou, aggloméré en mamelons ou choux-fleurs, très-soluble dans l'eau chaude.

Sa composition est exprimée par la formule

$$7\,AzH^4O,\ HO,\ 20\,WO^3,\ 2\,SiO^2 + 24\,Aq.$$

		Calculé.	Trouvé.
$20\,WO^3$........	2320	83,25	83,20
$2\,SiO^2$.........	60	2,15	2,05
$7\,AzH^4O$.......	182	6,53	6,56
$25\,HO$.........	225	8,07	»
	2787	100,00	

B. Un second sel acide se produit par une ébullition très-longtemps prolongée du sel neutre avec de l'eau, en remplaçant celle-ci à mesure qu'elle évapore.

Il se présente sous la forme de prismes courts et très-striés, comme le seul neutre, mais à base oblique. Il paraît offrir la combinaison de deux prismes obtus, M et N, avec la base oblique P (*fig.* 33); mais les angles ne peuvent être mesurés que d'une manière approximative.

M—M.........	116° environ
N—N.........	121° environ
M : N.........	177 à 178°
P : M........	110°50′
P : N........	111°15′

L'analyse de ce sel conduit à la formule

$$3\,AzH^4O,\ HO,\ 10\,WO^3,\ SiO^2 + 9\,Aq.$$

		Calculé.	Trouvé.	
$10\,WO^3$....	1160	85,42	85,10	87,60
SiO^2.......	30	2,21	2,40	
$3\,AzH^4O$...	78	5,74	5,86	
$10\,HO$.....	90	6,63	»	
	1358	100,00		

Il perd à 100 degrés 5,15 pour 100 d'eau, ce qui correspond à 8 équivalents (5,30 pour 100).

M. Riche a décrit (1), sous le nom de *métatungstate*

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 62.

neutre d'ammoniaque, un sel qui me paraît, d'après son mode de préparation, ses propriétés et son analyse, identique avec ce silicotungstate d'ammoniaque, en supposant qu'il a pu employer pour cette préparation un acide tungstique légèrement siliceux.

En effet la moyenne de ses analyses donne :

Acide tungstique (et silicique?)......	87,61
Ammoniaque....................	5,77
Eau chassée à 100°................	5,08

C. Si l'on fait bouillir la dissolution de l'un quelconque des sels précédents avec de l'acide chlorhydrique, il ne s'y forme aucun précipité, mais il se dépose par le refroidissement ou par l'évaporation un sel amorphe, blanc, mamelonné, tout à fait semblable au sel acide (*A*), mais moins soluble. On peut le purifier en le redissolvant dans l'eau et évaporant; il ne devient pas plus cristallin, mais prend quelquefois l'apparence de globules ou mamelons fibreux, radiés, demi-transparents.

Son analyse m'a donné des résultats conduisant à la formule

$$3AzH^4O, 5HO, 20WO^3, 2SiO^2 + 8Aq.$$

		Calculé.	Trouvé.
$20WO^3$........	2320	90,10	89,95
$2SiO^2$.........	60	2,33	2,05
$3AzH^4O$.......	78	3,03	3,38
13HO.........	117	4,54	»
	2575	100,00	

L'action des acides ne paraît pas pouvoir porter plus loin la décomposition des silicotungstates. En effet les sels de potasse et de soude, traités par l'acide chlorhydrique, donnent des sels d'une constitution analogue, mais parfaitement cristallisés. Mais j'attendrai pour les décrire d'avoir une connaissance plus complète de cette série de sels.

NOTE SUR LE MICROSCOPE POLARISANT DE NORREMBERG;

Par M. BERTIN.

M. de Norremberg a présenté au Congrès scientifique de Carlsruhe, en 1858, un microscope polarisant qui paraît devoir remplacer avantageusement celui d'Amici. Cet appareil, quoique très-répandu en Allemagne, est encore à peu près inconnu en France; le seul livre qui en fasse mention dans notre langue est le *Traité de Minéralogie* publié récemment par M. Des Cloizeaux. Je crois donc utile d'en donner ici la description, d'essayer d'en faire comprendre la théorie, et d'indiquer les principaux usages auxquels il peut être employé.

La *figure* de la *Pl. I* représente en demi-grandeur les parties essentielles de l'instrument que possède notre Faculté, et qui a été construit en Allemagne sur les indications de l'inventeur. Il se compose de quatre parties distinctes montées séparément sur un support vertical commun. On y voit à la partie inférieure un polariseur formé d'une glace noire P sur laquelle un miroir mobile G renvoie la lumière des nuées, et à la partie supérieure un Nicol analyseur N monté sur un cercle divisé. Entre le polariseur et l'analyseur on compte sept lentilles numérotées de 1 à 7; elles sont divisées en deux groupes renfermés dans deux montures indépendantes et désignées dans la figure par les lettres E et M. Le groupe inférieur E, composé des trois lentilles 1, 2 et 3, forme le système éclairant destiné à recueillir les rayons polarisés par la glace et à les faire converger sur la lame cristallisée L placée entre les deux systèmes de lentilles. Le groupe supérieur M est, à proprement parler, le microscope. Les quatre lentilles qui le composent doivent, au point de vue de leurs fonctions optiques, être divisées en deux systèmes différents. Les deux

premières, n°s 4 et 5, forment l'objectif du microscope, tandis que les deux autres, n°s 6 et 7, constituent un oculaire positif à l'aide duquel l'œil placé derrière le Nicol regarde l'image aérienne formée au foyer de l'objectif.

Voici sur ces lentilles quelques renseignements que je dois à l'obligeance de M. Reusch, professeur de physique à l'Université de Tubingue. Les lentilles 1, 2 et 3 sont identiques respectivement à celles qui sont numérotées 6, 5 et 4. Les quatre petites 2 et 3 ou 5 et 4 sont plan-convexes et presque en contact, la face plane tournée vers le cristal. Les deux grandes 1 et 6 sont biconvexes à rayons égaux. Leurs dimensions sont indiquées dans le tableau suivant.

NUMÉROS des lentilles.	FORME des lentilles.	RAYONS de courbure.	OUVERTURES ou diamètres.	ÉPAISSEUR au milieu.	FOYER calculé pour $n=\frac{3}{2}$
1 ou 6	Biconvexe.	mm 42,50	mm 36,0	mm 8,0	42,5
2 ou 5	Plan-convexe.	18,75	20,0	2,9	37,5
3 ou 4	Id.	7,50	14,5	5,6	15,0

Les lentilles 1 et 2 ont leurs centres optiques éloignés de 13^{mm},1; cette distance est de 3^{mm},3 pour les lentilles 2 et 3. Quant au n° 7, non compris dans le tableau précédent, c'est une loupe qui dans mon appareil a 120 millimètres de foyer et 38 millimètres d'ouverture.

La glace noire qui polarise les rayons lumineux peut évidemment être remplacée par tout autre polariseur, tel qu'une pile de glace, une tourmaline ou un Nicol. Le Nicol était le polariseur préféré par M. de Norremberg : il donne plus de lumière, mais l'illumination du champ est moins uniforme. Ces modifications sont peu importantes et ne méritent pas de nous arrêter.

Il n'en est pas de même de celles que M. Des Cloizeaux a introduites dans l'ensemble de l'instrument : son microscope polarisant diffère de l'appareil allemand en quatre points essentiels. L'éclaireur E a reçu deux additions : une plaque tournante qui permet d'orienter les cristaux, et un petit goniomètre à l'aide duquel on peut mesurer l'angle des axes optiques. Ce sont là deux perfectionnements importants que tous les constructeurs s'empresseront d'adopter. Le microscope M a subi deux changements qui me paraissent moins avantageux : un troisième verre a été ajouté à l'objectif, ce qui porte à huit le nombre total des lentilles; de plus l'oculaire a été réuni au Nicol analyseur, et c'est là une modification qui eût été repoussée par M. de Norremberg, à cause de l'usage fréquent qu'il faisait de l'intervalle laissé libre entre le Nicol et l'oculaire.

La théorie de l'appareil de Norremberg se trouve exposée sommairement dans l'excellente Note que M. Reusch a insérée au *Rapport officiel des séances du Congrès de Carlsruhe*, p. 160. Elle se résume en quelques mots. Supposons la lame cristallisée placée entre deux lentilles seulement : les rayons partis du plan focal de la lentille inférieure en sortiront parallèles, et ces faisceaux parallèles, après avoir traversé obliquement le cristal, iront converger dans le plan focal de la lentille supérieure, où ils formeront une image aérienne qu'on pourra recevoir sur un écran, et qu'on pourrait sans doute photographier. C'est cette image que l'œil regarde à travers l'oculaire. La marche des rayons lumineux est tracée dans notre figure d'après ces principes. Les rayons Sm, $S'm'$ sont réfléchis par le miroir en mn, $m'n'$, et ceux-ci, réfléchis une seconde fois et polarisés par la glace noire, tombent sur la lentille 1 qui les fait converger au point p dans le plan focal pq du système des lentilles 2 et 3. Après s'être croisés en p, les rayons pénètrent dans ces deux lentilles, et sortent de la dernière en un faisceau parallèle qui traverse obliquement le cristal,

se réfracte à travers les lentilles 4 et 5, et va former une image réelle p' dans leur plan focal $p'q'$. A partir du point p' ces rayons divergent de nouveau, et un oculaire positif composé des lentilles 6 et 7 les amène à l'œil dans les conditions de la vision distincte.

Les faisceaux qui traversent la lame cristallisée coupent l'axe du microscope sous un angle qu'il est facile d'évaluer approximativement, car il est évidemment égal à l'angle α que faisait primitivement le faisceau incident avec l'axe commun de toutes les lentilles, augmenté des déviations successives produites par chacune d'elles, et que la théorie élémentaire permet de calculer. En effet, tous les rayons qui rencontrent une lentille à une même distance x de son axe traversent dans cette lentille le même prisme élémentaire et subissent par conséquent la même déviation. Or, cette déviation est évidemment $\frac{x}{f}$ pour les rayons qui se réfractent au foyer; elle est donc connue pour tous les autres. Si donc on désigne par x, x', x'' les distances à l'axe des points où le faisceau incident vient percer les trois lentilles 1, 2 et 3, l'angle que fera le faisceau émergent avec l'axe optique sera

$$\varphi = \alpha + \frac{280}{\pi}\left(\frac{x}{f} + \frac{x'}{f'} + \frac{x''}{f''}\right).$$

Le champ du microscope correspondra au maximum de φ, ou à la valeur que prend cet angle lorsqu'on le calcule pour les rayons qui tombent sur les bords des lentilles. L'angle α est nécessairement petit, car les rayons incidents qui s'écarteraient trop de l'axe optique ne seraient plus suffisamment polarisés : nous supposerons que α est au plus égal à 5 degrés. La demi-ouverture de la première lentille, en tenant compte de la monture, est $x = 16$ millimètres, et on en conclut successivement $x' = 9,5$ et $x'' = 6,6$. En substituant ces nombres, ainsi que les longueurs focales, dans

l'expression de φ, on trouve

$$\varphi = 66 \text{ degrés.}$$

Ce nombre est trop grand, car la déviation produite par chaque lentille n'est pas en réalité $\frac{x}{f}$, mais l'angle qui a pour tangente $\frac{x}{f}$, ce qui donne pour $\varphi = 63^\circ 30'$ seulement. Le champ, qui est le double de cet angle, est donc de 127 degrés. Il permet d'apercevoir, comme le remarque M. Des Cloizeaux, les deux premiers anneaux de chaque système de franges dans une topaze dont les axes ont un écartement de 121 degrés.

Dans une visite que j'ai faite à M. de Norremberg à Stuttgard, il a bien voulu m'apprendre lui-même à me servir de son appareil, et je vais, d'après ses indications, décrire quelques-unes des expériences auxquelles il peut être employé.

Expériences avec la lumière blanche. — J'ai à peine besoin de faire remarquer que si on enlevait les deux groupes de lentilles E et M, on aurait un appareil de polarisation à lumière parallèle; mais laissons ces lentilles en place, et employons l'appareil dans la lumière convergente, puisque c'est là le but spécial pour lequel il a été construit. Plaçons-le près d'une fenêtre et, à l'aide du miroir G convenablement incliné, envoyons la lumière des nuées sur la glace noire P, qui, en reposant sur le pied de l'instrument, sera dans la position convenable pour produire le maximum de polarisation. Pour reconnaître si l'éclairage est suffisant, nous mettrons le Nicol à 90 degrés, et au moyen du miroir G nous obtiendrons facilement une illumination uniforme du champ de la vision. Replaçant ensuite le Nicol au zéro, nous poserons sur l'éclaireur E la lame cristallisée, et nous descendrons le microscope M sur cette lame,

presque jusqu'au contact. Nous verrons alors de très-belles franges, si la lame peut en donner dans la lumière blanche. Les cristaux peuvent être grands ou petits ; une lame d'un millimètre de largeur est plus que suffisante. Quant à l'épaisseur, elle peut être très-variable et dépasser 2 centimètres. Les franges des cristaux simples sont bien connues; celles des cristaux combinés sont parfois fort singulières. Parmi les curiosités que j'ai vues dans ce genre chez M. de Norremberg, je citerai ses combinaisons de mica et de gypse qui donnent des franges très-compliquées, presque toujours d'une grande beauté, et surtout une pièce unique, un groupe de 24 micas d'un huitième d'onde alternativement croisés, qui par leur superposition produisent l'effet d'un cristal à un axe.

Dispersion des couleurs. — On observe la dispersion des couleurs dans les cristaux à un axe en regardant les anneaux à travers un double verre de couleur formé de deux lames juxtaposées, l'une bleue et l'autre rouge, que l'on place sur l'oculaire. En amenant la ligne de séparation des deux verres sur le centre des anneaux, on voit ceux-ci mi-partie rouges et bleus, et l'on peut déterminer le rang des anneaux de ces couleurs qui ont même diamètre. On reconnaît ainsi que, dans le spath et dans la plupart des cristaux, le 3e anneau rouge est la continuation du 4e anneau bleu. Dans l'hyposulfate de strontiane, le 1er anneau rouge a le même diamètre que le 2e anneau bleu ; dans l'hyposulfate de plomb, c'est le 4e rouge qui coïncide avec le 5e bleu ; en superposant ou en mélangeant convenablement ces deux sels, on obtient, comme l'a observé M. de Senarmont, des anneaux rouges et bleus de même diamètre, c'est-à-dire une dispersion nulle, exactement comme dans l'apophyllite.

Signe des cristaux uniaxes. — On le détermine par la méthode de M. Dove. En plaçant sur l'oculaire un mica

d'un quart d'onde dans l'azimut 45 degrés, on voit les anneaux se diviser en quatre segments et deux taches noires apparaître de chaque côté du centre, tantôt sur l'axe (ou sur la section principale) du mica, tantôt sur une ligne perpendiculaire. Si la ligne des taches est croisée avec l'axe du mica, ou si ces deux lignes figurent dans l'espace le signe +, le cristal est positif; si, au contraire, ces deux lignes sont parallèles, ou si, en se superposant, elles figurent le signe —, le cristal est négatif.

Signe des cristaux biaxes. — On le détermine par la méthode de M. Biot, que M. de Norremberg a modifiée de la manière suivante. On commence par orienter le cristal de manière que les pôles des lemniscates soient dans l'azimut 45 degrés. On observe alors ces lemniscates à travers un quartz perpendiculaire placé entre l'analyseur et l'oculaire, et on tourne ce quartz autour d'une ligne parallèle ou perpendiculaire à la ligne des pôles. L'une de ces rotations produira le même effet que si le cristal devenait moins épais, les anneaux s'élargiront, et l'on verra naître au centre du champ les parties ondulées des lemniscates, sorte d'hyperboles de compensation dont l'apparence rappelle tout à fait le phénomène si connu des hyperboles mobiles de Savart. Si, pour faire naître ces hyperboles de compensation, il a fallu tourner le quartz autour d'une ligne croisée avec la ligne des pôles ou qui figure avec elle le signe +, le cristal est positif; si, au contraire, l'axe de rotation du quartz doit être parallèle à la ligne des pôles, ou si ces deux lignes, par leur superposition, figurent le signe —, le cristal est négatif.

Sens de la polarisation rotatoire. — On sait comment on le détermine dans la lumière parallèle. Cette détermination se fait encore plus facilement dans la lumière convergente, par le procédé suivant, dû à M. Airy. Un quartz perpendiculaire, placé sous notre microscope, nous offrira

des anneaux traversés par une croix noire dont les bras ne s'étendent pas jusqu'au centre. Si nous plaçons sur l'oculaire un mica d'un quart d'onde dans l'azimut 45 degrés, nous verrons ces anneaux se métamorphoser en deux spirales qui, en partant du centre, s'enroulent soit à droite, soit à gauche. Le sens de l'enroulement de ces spirales est précisément le sens de la rotation du quartz ; mais il ne faut pas oublier que ce serait le contraire si le mica d'un quart d'onde était placé sous le cristal. Si l'on avait deux quartz superposés de même épaisseur, on observerait les franges connues sous le nom de *spirales d'Airy*, et le sens de l'enroulement de ces spirales, à partir du centre, serait le même que le sens de la rotation du quartz inférieur.

Changement des axes par la chaleur. — C'est dans le gypse que ce changement est le plus apparent ; c'est dans le gypse aussi qu'il a été observé pour la première fois par M. Mitscherlich. Si l'on possède un cristal de cette substance taillé perpendiculairement à la ligne moyenne, il suffit de le chauffer pendant quelques instants avec précaution sur une plaque de tôle et de le porter chaud sous le microscope. A mesure qu'il se refroidit, on voit les pôles des lemniscates qui se rapprochent ; à 92 degrés, ils se confondent, et le cristal paraît à un axe ; à des températures plus basses les axes s'écartent de nouveau, mais dans un plan perpendiculaire au premier, et, lorsque le cristal est revenu à la température ambiante, ils ont repris leur position primitive. Mais la transformation du gypse en plâtre commençant à 120 degrés, on doit bien se garder d'atteindre cette température, et on fera bien de chauffer le cristal dans une étuve à vapeur d'eau.

Comme il n'est pas facile de tailler le gypse perpendiculairement à la ligne moyenne, à cause de la facilité du clivage suivant le plan des axes, M. de Norremberg employait

l'artifice suivant. Un petit cristal de gypse est renfermé dans un tube de verre traversant un anneau de liége. On place cet anneau sous le microscope et on tourne le tube de verre jusqu'à ce qu'on aperçoive l'un des systèmes de franges que le cristal produit dans une direction presque perpendiculaire à la face oblique qui le termine. Si ensuite on le chauffe sur une plaque de tôle jusqu'à une température voisine de 100 degrés, et qu'on le reporte sous le microscope, on voit se produire le déplacement des lemniscates tel qu'il a été décrit précédemment.

Observations dans la lumière homogène. — Les cristaux obliques simples ne donnent pas de franges dans la lumière blanche; il faut les observer dans la lumière homogène telle que celle qui émane de la lampe monochromatique de Brewster. On projette donc la lumière d'une lampe à alcool salé sur le miroir G, au moyen d'une grosse lentille très-convergente qui a son foyer sur la flamme de cette lampe. L'observation est alors presque aussi facile qu'avec la lumière blanche. Parmi les franges que l'on peut apercevoir de cette manière, je signalerai, parce qu'elles sont peu connues, les belles ellipses observées par Ohm dans les cristaux obliques superposés. On les obtient facilement par une orientation convenable des deux quartz à 45 degrés, qui constituent, quand ils sont croisés, le polariscope de Savart. Il suffit de les superposer de manière que les sections principales soient parallèles sans que les axes le soient.

Propriétés optiques de la glace. — Je terminerai cette Notice par une observation qui m'est personnelle. Il y a déjà plusieurs années qu'ayant eu l'idée d'observer, dans une pince à tourmalines, une lame de glace prise à la surface de l'eau, j'ai parfaitement distingué des anneaux traversés par une croix noire, ce qui prouve que la glace qui se dépose sur nos rivières pendant l'hiver est le produit

d'une cristallisation régulière, et que les cristaux qui la composent ont tous leurs axes perpendiculaires à la surface de l'eau. Avec la pince à tourmalines le phénomène n'a rien de remarquable comme aspect, mais avec le microscope polarisant il est d'une grande beauté. Il suffit, pour obtenir les anneaux, de placer sous le microscope une lame de glace d'à peu près un centimètre d'épaisseur, soit qu'on l'ait prise à la surface d'une rivière gelée, soit qu'on l'ait sciée dans un glaçon parallèlement à la surface de l'eau sur laquelle cette glace s'est déposée. On aperçoit alors dans le microscope de magnifiques anneaux colorés traversés par une croix noire : ces anneaux s'élargissent de plus en plus à mesure que la glace, en fondant, devient moins épaisse, et ils subsistent jusqu'à la fusion de la dernière couche. L'application du verre rouge et bleu sur l'oculaire montre que le 3e anneau rouge correspond au 4e anneau bleu. Le mica d'un quart d'onde produit deux taches noires placées sur une ligne perpendiculaire à l'axe du mica, ce qui prouve que la glace est un cristal positif. Enfin, en observant à la lampe monochromatique une lame taillée perpendiculairement à la surface de l'eau, on aperçoit des hyperboles comme avec un quartz ou un gypse parallèle à l'axe.

Les franges de la glace peuvent être citées parmi les plus belles que nous offrent les cristaux à un axe. Leur observation est si facile, que je ne serais pas étonné qu'elle eût déjà été faite; mais nos Traités de Physique et de Minéralogie ne m'en ont offert aucune trace. Si ce phénomène n'est pas nouveau, il mérite au moins d'être rappelé à l'attention des expérimentateurs.

SUR L'ANALOGIE DE L'ÉTINCELLE D'INDUCTION AVEC LES AUTRES DÉCHARGES ÉLECTRIQUES;

PAR M. J.-M. SEGUIN.
Professeur de Physique à la Faculté des Sciences de Grenoble.

---

1. En étudiant plusieurs phénomènes produits par l'étincelle de la machine d'induction de Ruhmkorff, j'ai eu l'occasion de faire, sur l'étincelle elle-même, diverses observations que je me propose de rassembler dans ce Mémoire, afin d'en tirer la conclusion que la décharge d'induction n'a rien de plus singulier que toute autre décharge électrique et que ses propriétés rentrent dans les lois ordinaires de l'électricité. Le point le plus important de la discussion sera la distinction qui a été faite entre le trait de feu ou trait brillant et l'atmosphère lumineuse ou auréole. Nous pensons que ce sont là deux parties d'une même décharge; que le même courant induit peut se faire voir tour à tour sous ces deux formes; qu'il ressemble d'ailleurs sous ce rapport comme sous les autres aux décharges électriques de toute origine.

Il ne s'agit pas de chercher pourquoi l'électricité se montre tantôt comme un trait brillant, nettement dessiné et d'un éclat très-vif; tantôt comme une lueur plus ou moins étendue et d'un éclat médiocre. Il suffit d'établir que les difficultés qu'on rencontrerait dans cette recherche ne sont pas spéciales à l'étincelle d'induction. Nous réservons aussi tout ce qu'on peut dire ou penser sur le mécanisme, encore mystérieux, des courants induits. Sans doute, la manière dont ils se produisent et se propagent dans la bobine influe sur la manière dont ils se manifestent entre les électrodes. On en a une preuve dans les modifications que subit l'étincelle induite, suivant que les interruptions du courant inducteur se font plus ou moins rapidement. Lors-

qu'on surcharge le marteau de l'interrupteur, on voit que l'étincelle s'épanouit et prend plus d'éclat. Mais sans remonter à l'origine de la décharge, nous nous bornerons à considérer les effets de chaleur et de lumière qu'elle produit dans l'intervalle des électrodes, et nous constaterons quelques-unes des circonstances qui déterminent l'électricité à se restreindre au trait brillant ou à se disséminer dans l'auréole.

2. *Des analogies entre l'étincelle d'induction et les autres décharges électriques.* — Reconnaissons avant tout que toutes les décharges électriques présentent des variations analogues à celles de l'étincelle d'induction. Les machines ordinaires à frottement donnent, à volonté, un trait de feu, une aigrette, une simple lueur : on trouve ces formes séparément ou ensemble dans les expériences de M. Faraday sur la décharge obscure. La décharge de la bouteille de Leyde sur des corps peu conducteurs se fait aussi par des jets lumineux d'aspect varié.

Entre l'étincelle d'induction et celle de la machine à frottement, il n'y a pas seulement des analogies de forme; il y a aussi beaucoup de propriétés communes. Plusieurs différences entre les propriétés de l'auréole et celles du trait brillant, particulièrement la différence de pouvoir calorifique, ont été rattachées par M. Jamin à cette observation de M. Lissajous, que l'auréole a une durée appréciable et que le trait brillant est relativement instantané. On observe également cette double circonstance dans les décharges de la machine ordinaire, puisque l'étincelle proprement dite n'a pas de durée sensible, tandis que l'aigrette met un certain temps à se propager.

La coexistence des deux modes de propagation dans la même décharge peut être ramenée au fait général de la bifurcation des décharges électriques. Lorsqu'il y a beaucoup d'électricité dans une machine ou dans une bouteille de Leyde et que le conducteur est insuffisant pour l'écoulement, une partie de l'électricité quitte ce conducteur et se

répand sur les objets voisins ou dans l'air environnant. De là les étincelles bifurquées, les décharges latérales, les divers effets de tension autour du conducteur principal. Nous avons signalé nous-même, dans une Note à l'Académie des Sciences, un effet de ce genre produit par l'électricité atmosphérique le long d'un fil de télégraphe. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LIII, p. 345.)

Or il faut admettre que dans l'étincelle d'induction il y a beaucoup plus d'électricité que dans celle de la machine à frottement, car les effets chimiques, calorifiques, etc., de la première sont incomparablement plus intenses que ceux de la seconde. Lorsqu'une machine électrique se décharge entre un fil fin qui tient à ses conducteurs et un autre fil qui communique avec le sol, elle donne un jet lumineux qui semble continu, mais qui est beaucoup plus faible que la série des étincelles d'induction : nous en aurons une preuve plus loin dans une action chimique produite par ce jet d'électricité. Si donc l'électricité est abondante aux électrodes d'une bobine d'induction, au moment où la décharge a lieu d'un électrode à l'autre, il n'est pas étonnant que les effets de tension se multiplient dans l'intervalle qui les sépare. S'il n'y a pas à proprement parler d'étincelles latérales, du moins le trait brillant est ordinairement composé de plusieurs filets juxtaposés, et l'auréole est comme une aigrette qui s'épanouit à partir de chacun des fils et s'étend plus ou moins dans l'air, suivant les molécules plus ou moins conductrices qu'elle y rencontre.

3. *Des circonstances qui font prendre à l'étincelle d'induction soit la forme de trait de feu, soit la forme d'auréole.* — Non-seulement les deux parties de l'étincelle ont leurs analogues dans les autres décharges, mais une foule de circonstances peuvent faire prédominer soit l'une, soit l'autre de ces parties, et même faire passer la totalité de l'étincelle de l'une à l'autre forme.

M. Perrot, qui s'est attaché plus qu'aucun autre physi-

cien à la distinction complète des deux parties de l'étincelle, a fait cette remarque (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLIX, p. 357), qu'en rapprochant les électrodes sans rien changer à l'appareil d'induction, on augmente l'auréole et on diminue le trait de feu, qui finit par disparaître complétement; et il en conclut que dans certains cas le trait de feu peut ne pas être distingué de la partie la moins lumineuse.

La nature des électrodes, aussi bien que leur distance, modifie l'étincelle. Entre un fil de platine et une surface de mercure l'auréole est plus volumineuse et plus brillante qu'entre deux fils de platine.

La pression du gaz environnant, sa température et sa nature sont autant de circonstances à signaler. Rien ne montre l'extrême variabilité de la forme de l'étincelle que les expériences dans lesquelles on fait partir la décharge entre deux fils de platine assez rapprochés l'un de l'autre et disposés dans un tube où l'on peut faire le vide graduellement. Au fur et à mesure que le gaz se raréfie, on voit l'étincelle se développer; le trait brillant s'efface, et toute la décharge a l'aspect d'une aigrette avec la forme de fuseau. M. Gaugain et M. Riess ont fait des expériences de ce genre.

Quant à la température, M. du Moncel a fait remarquer que l'interposition d'un gaz très-chaud, tel qu'une flamme, entre les deux électrodes, produit à peu près le même effet que la raréfaction. Lorsque l'intervalle des fils est petit, ils s'échauffent beaucoup; l'air s'échauffe lui-même, et c'est sans doute, en partie, la raison de la forme dilatée que prend alors l'étincelle.

L'étincelle est très-déliée, presque réduite au trait brillant, dans l'hydrogène; elle est, au contraire, très-volumineuse dans d'autres gaz, tels que les hydrogènes carbonés. Nous reviendrons sur l'influence de la composition du gaz, dont les éléments interviennent comme conducteurs de la décharge.

Dans la plupart des expériences que j'ai faites sur tous ces points, j'ai employé une machine de Ruhmkorff donnant, avec trois ou quatre éléments Bunsen de petite taille, une étincelle d'un centimètre et demi au plus. Il en a été de même pour les expériences dont je parlerai dans la suite. Cependant quelques-unes ont été vérifiées avec la grande bobine qui donne des étincelles de 35 centimètres de longueur.

Il résulte de la revue précédente que l'étincelle d'induction passe aisément d'une forme à l'autre, s'il survient quelque changement dans l'état des électrodes ou dans l'état du milieu interposé. Il est possible que ce changement influe sur l'intensité du courant induit et sur la quantité d'électricité qui produit l'étincelle; mais il serait inutile de recourir à des raisons de ce genre pour expliquer les transformations de l'étincelle, puisqu'elle peut présenter la même forme avec des courants d'intensité très-diverse. Ces variations écartent l'idée d'une différence originelle entre le trait brillant et l'auréole. Il nous faut examiner toutefois les propriétés distinctives qui ont été attribuées à l'un et à l'autre.

4. *Des propriétés distinctives du trait de feu et de l'auréole; déviation de l'étincelle par un courant d'air.* — L'une des expériences les plus curieuses sur l'étincelle d'induction est celle de M. du Moncel, consistant à diriger un courant d'air au travers de l'intervalle qui sépare les deux électrodes. L'auréole s'infléchit et s'étale en nappe lumineuse dans le sens du vent. Le trait brillant se maintient à peu près en ligne droite, comme il était auparavant. Cette expérience mérite toute notre attention. Nous ferons d'abord remarquer que la stabilité du trait brillant n'est pas absolue, puisque, d'après M. du Moncel, la nappe lumineuse est sillonnée, parallèlement à ses contours, par une multitude de jets de feu plus ou moins blancs et très-sinueux (*Notice sur l'appareil de Ruhmkorff*, 1re éd., p. 27).

Ces jets de feu sont autant de traits brillants qui affectent tous les degrés de courbure depuis la ligne droite qui joint les deux électrodes jusqu'à la limite extérieure de la nappe projetée par le souffle. Ils sont souvent très-fins et très-nombreux. Mais celui qui reste le plus rectiligne n'est pas absolument à l'abri de l'influence du courant d'air. Quand on dirige sur lui un courant d'air mince et rapide, on voit sa ligne se briser sensiblement sur le passage du vent, soit près des électrodes, soit dans le milieu de sa longueur. J'admets volontiers, avec M. du Moncel, que les filets brillants se courbent pour suivre le trajet le plus conducteur à travers un milieu troublé par le souffle et par l'élévation locale de température; mais on peut en dire autant des différentes parties de la nappe lumineuse. Entre celle-ci et le faisceau de filets brillants il n'y a donc pas de différence essentielle dans l'expérience précédente; et la déviation des traits brillants par l'effet du courant d'air est une circonstance du phénomène tout aussi apparente que la déviation de l'auréole.

En mettant les électrodes à la distance maximum où la décharge peut avoir lieu sans que la série des étincelles soit interrompue, on réussit à les arrêter par un courant d'air suffisamment fort. Une faible lueur, à peine visible dans l'obscurité, persiste seule entre les deux électrodes sous la forme d'un fuseau plus ou moins courbé. Cependant la décharge éclate de loin en loin; mais elle est alors réduite à deux ou trois jets, extrêmement déliés, sinueux et brillants à des degrés divers. Le plus dévié est le moins brillant; il est bordé extérieurement par une légère frange lumineuse, semblable à une auréole rudimentaire. Dans cette expérience, c'est bien par la déviation d'un ou plusieurs traits de feu que se manifeste surtout l'action d'un courant d'air.

5. *Déviation de l'étincelle par un aimant.* — La substitution d'un aimant au courant d'air permet d'obtenir la

déviation de la décharge dans les gaz raréfiés. Il suffit que celle-ci ait lieu dans un tube où l'on fait le vide et qu'on maintient entre les deux pôles d'un électro-aimant. Le trait brillant s'efface peu à peu et la totalité du jet lumineux se courbe en s'étalant.

6. *Séparation du trait brillant et de l'auréole par des dérivations.*— M. Perrot a réussi, par des expériences justement remarquées, à séparer complétement le trait brillant et l'auréole; il les a transportés sur des conducteurs distincts et constaté que chacun, dans son conducteur, se propage à l'exclusion de l'autre. Rien ne prouve que ce physicien fasse remonter à l'origine l'indépendance de fait qu'il établit entre les deux parties de la décharge induite; et la communauté d'origine peut être admise aussi bien après les expériences de M. Perrot qu'après celles de M. du Moncel. Néanmoins, à ce point de vue spécial, j'ai dû me préoccuper, non de la réalité, mais de la généralité de quelques faits.

Relativement à l'auréole isolée du trait brillant, M. Perrot signale la faible tension qu'elle présente et ajoute que si l'on rompt quelque part le conducteur par lequel elle a été dérivée, l'auréole quitte ce conducteur et se porte sur celui qui opère la dérivation du trait brillant. Au moment de l'interruption et au point où elle a lieu, on aperçoit une étincelle qui a l'aspect de l'auréole. On peut faire à cet égard cette remarque, que cette étincelle doit être très-courte à cause de sa faible tension et que cela suffit pour qu'on n'y distingue pas de trait brillant. J'ai essayé de tirer des étincelles d'un fil plongé dans l'auréole et je n'ai aperçu que des points lumineux, d'un éclat variable, semblables aux petites étincelles qu'on voit entre les réophores d'une pile faible.

Comme exemple d'un trait brillant dépourvu d'atmosphère, M. du Moncel et M. Perrot citent l'étincelle qu'on tire du pôle extérieur de l'appareil de Ruhmkorff au moyen

d'un fil communiquant avec le sol. Soumis à une forte insufflation, ce trait brillant est devenu plus sinueux; quoique très-fin, je l'ai vu bordé, du côté où poussait le vent, par une lueur ou frange lumineuse. J'avais eu soin d'essuyer avec des linges chauds les supports de verre qui soutenaient le fil attaché à l'autre pôle de l'appareil, et celui-ci ne donnait au contact d'un conducteur que des lueurs presque imperceptibles.

Le pouvoir électro-chimique appartient exclusivement, d'après M. Perrot, à l'auréole, et c'est pourquoi l'étincelle tirée d'un seul pôle de l'appareil Ruhmkorff en serait dépourvue. Mais, de même que cette étincelle, telle que je l'ai observée, montrait une trace d'atmosphère sous l'influence d'un courant d'air, on pouvait penser qu'elle aurait aussi quelque action chimique. Je l'ai fait passer entre deux fils de platine, dans une éprouvette contenant du gaz oléfiant. Elle est restée très-fine, sans atmosphère apparente. Cependant, les fils de platine se sont noircis par un dépôt qui disparaît au feu, et le gaz a pris l'odeur particulière de mèche fumante que prennent les hydrogènes carbonés décomposés par l'électricité, à cause de l'acétylène ou de tout autre produit. J'ai fait passer la même étincelle dans l'acétylène, plus riche en carbone que le gaz oléfiant. Ici elle s'est épanouie légèrement en fuseau, et les fils de platine se sont recouverts d'une couche assez épaisse de noir de fumée. Nous reviendrons sur l'aspect des étincelles d'induction dans les gaz composés; mais nous pouvons présumer dès à présent que l'épanouissement de l'auréole est plutôt la conséquence que la cause de la décomposition.

Pour dissiper le doute à cet égard, j'ai fait encore passer dans l'acétylène une étincelle qu'on peut regarder, je pense, comme le type d'un trait de feu sans auréole : celle qu'on tire d'une machine électrique ordinaire entre deux fils fins de platine, dont l'un communique avec les conducteurs, l'autre avec le sol. L'électricité s'écoule sans interruption

sous la forme d'un filet brillant extrêmement délié, qui n'éprouve aucune dilatation, même dans l'acétylène; et cependant les électrodes ont été couverts d'un dépôt noir après quelques tours du plateau de la machine.

Ainsi, pas plus dans les propriétés que dans les formes variables de l'étincelle, nous ne trouvons de raison suffisante pour admettre une distinction essentielle entre le trait de feu et l'auréole, et rien n'infirme cette idée, que la même décharge fournit l'un et l'autre par un partage de l'électricité qui dépend des électrodes et du milieu interposé. Il nous faut chercher quels sont les corps qui se rencontrent sur le trajet de l'étincelle et dont l'illumination rend manifestes les deux parties de la décharge.

7. *Des conducteurs par lesquels le trait brillant et l'auréole se transmettent dans l'intervalle des électrodes.* — Les physiciens ont quelque peine à concevoir le mode de propagation de l'électricité en trait de feu; cette forme d'étincelle étant donnée, on explique l'aigrette par une série de décharges entre les molécules du milieu environnant. Les mêmes difficultés existent à l'égard des deux parties de la décharge d'induction. Quoi qu'il en soit, nous devons nous attendre à trouver sur le trajet du trait brillant et dans l'auréole, en des proportions différentes, les mêmes substances incandescentes, savoir : le gaz traversé par la décharge ou les éléments de ce gaz, s'il est décomposé, et les particules arrachées aux électrodes. Or, nous allons voir que le trait brillant est d'autant plus fin et plus net que le milieu traversé est plus simple; que le trait s'épaissit lui-même et que l'auréole se développe et prend de l'éclat d'autant plus que l'action calorifique ou chimique est plus prononcée, et qu'il y a plus grande abondance de matières fournies, soit par le gaz décomposé, soit par les électrodes. La durée de l'auréole et ses propriétés calorifiques pourront être alors considérées comme une conséquence, tant de la

présence de ces matières incandescentes que du mode de propagation de cette partie de la décharge.

Le spectroscope nous aidera à reconnaître la nature des substances. Je me suis servi d'un spectroscope vertical de M. Duboscq. Pour préciser l'énoncé des résultats, j'indiquerai la position de quelques raies sur le micromètre et je supposerai toujours que la division 100 coïncide avec la raie D ou la raie du sodium.

Dans l'air, l'étincelle est très-fine lorsque les électrodes sont écartés l'un de l'autre au maximum, et nous avons vu qu'alors un courant d'air ne détache du trait brillant qu'une faible auréole. La fente du spectroscope étant parallèle à cette étincelle, on voit dans le spectre des raies fines et très-nettes et qui appartiennent à l'air. Lorsqu'on diminue la distance des électrodes, sans la rendre très-petite, les caractères du spectre demeurent les mêmes, avec moins de netteté dans les raies. Cependant les électrodes s'échauffent; l'air interposé participe à l'élévation de température; la réaction qui produit l'acide hypoazotique devient plus efficace. Ces deux circonstances, remarquées, l'une par M. du Moncel, l'autre par M. Riess, contribuent à l'extension et à l'éclat de l'auréole. Enfin, si on rapproche beaucoup les électrodes, ils rougissent, le trait brillant n'est plus distinct de l'auréole, et dans le spectre on ne voit plus les raies propres à l'air; mais on en découvre d'autres dont l'éclat est très-vif, les électrodes étant des fils de cuivre.

L'analyse de toutes ces circonstances est plus complète lorsqu'on observe une étincelle horizontale à travers la fente verticale du spectroscope; on peut alors promener celle-ci sur toute la longueur de l'étincelle et examiner successivement chacun de ses points. Pour une assez grande distance des électrodes, on voit les raies de l'air tout le long de l'étincelle, excepté quand on vise à l'extrémité même du fil positif : là on aperçoit les raies du cuivre.

Citons seulement, pour l'air, une raie jaune-verdâtre 107 et une verte 134,5; pour le cuivre, un groupe de trois raies vertes : 124, 127, 129. Quand on fait diminuer la distance des électrodes, les raies de l'air persistent mieux du côté du fil négatif qu'ailleurs; mais elles se troublent peu à peu, s'effacent, et on finit par ne plus distinguer sur toute l'étendue de l'étincelle que les raies du cuivre. A ce moment, l'étincelle étant très-courte, si on dirige sur elle un courant d'air vertical, les raies du cuivre se prolongent en s'affaiblissant dans la partie du spectre qui correspond à la nappe de feu. Dans cette série d'observations, on voit, pour ainsi dire en détail, la matière du cuivre se détacher des électrodes, surtout de l'électrode positif, se projeter dans l'étincelle, particulièrement dans l'auréole, et s'étaler avec elle et se disperser sous l'influence d'un courant d'air.

En prenant pour électrodes des fils de cuivre amalgamé, on a eu d'abord, sur toute la longueur de l'étincelle, quatre belles raies appartenant au mercure, savoir : une jaune 103,5, une verte très-brillante 114,5, une violet-bleuâtre 176,5, une violette très-réfrangible 207,5. Sous l'action d'un soufflet, elles s'étendaient dans la nappe de feu. Au bout de quelque temps, le mercure étant sans doute volatilisé, on a retrouvé les raies du cuivre et celles de l'air.

Les raies de l'air, qui se montrent dans le trait brillant d'autant mieux qu'il est mieux dépouillé de l'auréole, s'étendent aussi quelquefois, concurremment avec celles du métal des électrodes, dans la lumière de l'auréole étalée ou non par l'action du soufflet.

On a fait partir l'étincelle verticalement entre un fil de platine et une surface de mercure. La distance de l'un à l'autre étant assez petite, le trait brillant se confondait avec l'auréole, et celle-ci était très-développée. Dans cet état, l'étincelle montrait au spectroscope les raies du mercure. En soufflant horizontalement, on faisait reparaître le trait

brillant où se voyaient les raies de l'air, et alors les raies du mercure, emportées par le vent, ne se laissaient plus apercevoir qu'aux limites inférieure et supérieure du spectre, c'est-à-dire au voisinage des électrodes. Un peu de mercure adhérant au fil de platine suffit pour expliquer l'apparition des raies du mercure du côté de ce fil.

Il résulte de ces expériences faites dans l'air, avec des électrodes métalliques de différentes natures, que l'air ou ses éléments et la substance des électrodes se montrent à l'état d'incandescence dans les deux parties de l'étincelle; mais l'illumination de l'air est plus marquée dans le trait brillant, et l'éclat de l'auréole dépend davantage de la présence des particules enlevées aux électrodes.

8. L'intervention des électrodes dans la lumière de l'auréole est très-manifeste, lorsqu'on fait éclater l'étincelle verticalement entre un fil de platine et la surface d'une dissolution saline. La base du sel lui imprime alors une coloration assez intense pour que l'emploi du spectroscope soit superflu. Toutefois, l'effet n'est bien marqué que si la dissolution forme le pôle positif, parce que la force d'arrachement est plus grande à ce pôle qu'à l'autre. Alors, si le fil de platine est très-près du liquide, l'étincelle est comme une petite flamme, rouge avec les sels de strontiane, jaune avec les sels de soude, etc. Pour une plus grande distance, on distingue un trait de feu extrêmement fin, qui offre à la vue simple le même éclat blanc-bleuâtre qu'entre deux fils de platine, et autour de ce filet une sorte de gaîne fortement colorée en rouge, en jaune, etc., qui, à partir de la dissolution, s'étend sur toute la longueur de l'étincelle ou seulement sur une partie. Par un courant d'air transversal, cette gaîne s'étale en une nappe lumineuse et colorée; et, avec un spectroscope dont la fente est parallèle au trait brillant, on voit les raies propres à la base du sel vaciller et comme emportées par le vent du soufflet.

9. Il nous reste à confirmer les observations précédentes par celles que nous avons faites sur les étincelles transmises entre deux fils de platine à travers différents gaz. Ici nous verrons la décharge passer, selon le cas, de l'état presque exclusif de trait de feu à une forme épanouie sans distinction du trait de feu et de l'auréole. Mais le véhicule par lequel la lumière s'étend n'est plus la substance des électrodes enlevée par la décharge; ce sont les éléments mêmes du gaz. On comprend que la décomposition du gaz étant une fois commencée, si elle amène dans l'intervalle des électrodes des particules plus ou moins conductrices, l'électricité se propage, comme dans l'aigrette, d'une particule à l'autre, et qu'ainsi s'étendent à la fois le champ de l'action chimique et celui de l'illumination. Le spectroscope fait voir alors dans la totalité de l'étincelle les raies brillantes qui caractérisent le gaz ou ses éléments : c'est ainsi que nous avons pu observer les raies du soufre, soit dans la vapeur du soufre, soit dans le gaz acide sulfureux ou dans l'hydrogène sulfuré; celles du phosphore, soit dans la vapeur du phosphore, soit dans l'hydrogène phosphoré, ou dans la vapeur du protochlorure de phosphore; celles du fluor dans le fluorure de silicium (*Comptes rendus*, 30 décembre 1861 et 28 avril 1862). Dans ces expériences, les raies se montrent d'autant plus nettement que le trait brillant est moins voilé par l'auréole.

Dans l'hydrogène, l'étincelle est déliée et de couleur rose; elle a la même forme dans un mélange d'hydrogène et de gaz des marais où l'hydrogène domine : il y a cependant une faible action chimique et un léger dépôt de charbon sur les électrodes. Dans le gaz oléfiant ou dans le gaz de l'éclairage, l'étincelle se gonfle, elle est blanche et éclatante; le charbon se dépose sur les fils de platine, sur les baguettes de verre qui les protégent, sur les parois de l'éprouvette où le gaz est renfermé au-dessus du

mercure. Avec l'acétylène, l'extension de l'étincelle est encore plus marquée, surtout si on surcharge le marteau interrupteur de l'appareil d'induction. Elle est comme une flamme d'un éclat éblouissant. L'éprouvette se remplit de charbon. Dans le cyanogène seul ou mélangé avec de l'azote, nous avons remarqué fréquemment des phénomènes analogues. Tant qu'il y a du gaz à décomposer, la décharge est, pour ainsi dire, toute à l'état d'auréole; mais peu à peu elle reprend la forme déliée, et c'est un signe que la réaction est terminée.

Dans les hydrogènes carbonés, ce retour de l'étincelle à l'état de trait brillant est accompagné d'un changement de couleur. Elle était blanche au commencement; en s'effilant, elle devient verte ou offre un mélange de vert et de rose. Le rose appartient à l'hydrogène et correspond à la raie rouge du spectre de ce gaz. Quant au vert, il donne lieu dans le spectroscope aux raies vertes et bleues que M. Swan a trouvées dans les flammes des hydrocarbures, et M. Van der Willingen dans l'arc voltaïque, entre deux pointes de charbon : cette couleur provient donc du charbon incandescent, comme M. Morren l'a confirmé récemment par de brillantes expériences. Elle est surtout prononcée dans les petites étincelles qui éclatent çà et là entre les flocons de charbon déposés contre les parois de l'éprouvette, et elle est occasionnée sans doute par les parcelles de cette substance qui ont été déjà séparées de l'hydrogène et qui sont en suspension sur le trajet des étincelles.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Note sur l'éther perchlorique; par M. H. E. Roscoe (1).

MM. Hare et Boyle ont décrit, en 1840, sous le nom d'*éther perchlorique*, un corps qu'ils ont obtenu en distillant du perchlorate de baryte avec du sulfovinate de la même base, et qui est doué de propriétés explosives remarquables.

L'auteur a confirmé ces faits. Il prépare l'éther perchlorique en distillant au bain d'huile, dans une petite cornue, 10 grammes de perchlorate de baryte cristallisé, et 10 grammes de sulfovinate de baryte. Entre 140 et 160 degrés, il passe un liquide incolore, plus dense que l'eau. On le reçoit dans un tube de verre renfermant une petite quantité d'eau. A 170 degrés, des vapeurs d'acide perchlorique apparaissent. L'opération est alors terminée. On décante l'eau qui surnage l'éther, et on lave celui-ci à plusieurs reprises avec de l'eau pure, jusqu'à ce que la réaction acide ait disparu. On décante ensuite l'éther à l'aide d'une pipette. Chaque opération en fournit environ 2 centimètres cubes.

Pour l'analyser on l'a décomposé par une solution alcoolique de potasse, et on a pesé le perchlorate formé. Les nombres obtenus conduisent à la formule

$$G^2H^5ClO^4.$$

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. XV, p. 213.

L'éther perchlorique sec se décompose avec explosion lorsqu'on le transvase d'un vaisseau dans un autre, ou en général lorsque ses particules éprouvent une secousse même légère. La violence de ces explosions est extrême. Environ $0^{gr},2$ de ce corps ayant fait explosion dans un petit tube à expérience, tous les verres voisins ont été brisés, et un trou de 15 millimètres de diamètre et de 5 millimètres de profondeur a été creusé dans un support à filtre en bois dur. La plus grande prudence est donc nécessaire lorsqu'on manie ce corps. Il est beaucoup plus stable au contact de l'eau, avec laquelle il peut être agité et même distillé. Chauffé sous une mince couche d'eau, il bout à 74 degrés, sous la pression de 755 millimètres.

Sur les additions de l'acide hypochloreux hydraté et de l'eau oxygénée; par M. L. Carius (1).

Dans une Notice préalable publiée il y a quelques mois (2), M. Carius a publié quelques résultats concernant la combinaison directe de l'acide hypochloreux hydraté avec l'éthylène et la formation du glycol chlorhydrique dans ces circonstances. Il donne aujourd'hui un travail étendu sur ce sujet. Nous en extrayons les faits suivants :

Pour préparer la solution d'acide hypochloreux, M. Carius emploie le procédé de M. Balard, lequel consiste à introduire dans des flacons de 1 litre environ 15 grammes d'oxyde de mercure et une petite quantité d'eau. Il est convenable d'employer l'oxyde précipité et chauffé à 300 degrés. Après avoir agité on filtre, au bout d'un quart d'heure. L'oxyde est transformé en oxychlorure brun, et la

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVI, p. 195 (nouvelle série, t. L); mai 1863.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 369.

solution ne renferme qu'une très-petite quantité de sublimé. Il convient de ne pas employer cette solution à l'état concentré et d'y ajouter une petite quantité d'oxyde de mercure. Cette substance absorbe le chlore que la solution d'acide hypochloreux tend à dégager lorsqu'elle est étendue, et qu'elle dégage abondamment lorsqu'elle est concentrée.

Amylène et hydrate d'acide hypochloreux. — Une solution aqueuse d'acide hypochloreux dissout très-facilement l'amylène avec formation de chlorhydrate d'amylène (1). Ce corps, que M. Bauer n'a pas réussi à isoler avec l'amylglycol, peut être obtenu aisément lorsqu'on opère comme il suit :

A une solution d'acide hypochloreux renfermant de 1 à 2 pour 100 d'acide et qui renferme encore l'oxychlorure de mercure ainsi qu'un excès d'oxyde de mercure, on ajoute peu à peu de l'amylène dans la proportion de 1 molécule de ce dernier corps sur 2 atomes de chlore qu'on a employés. L'opération se fait dans un flacon bouché à l'émeri qu'on agite fréquemment. La combinaison s'effectue rapidement. Dès que l'odeur de l'acide hypochloreux a disparu, on filtre la solution aqueuse du chlorhydrate d'amylène; on précipite par l'hydrogène sulfuré le mercure dissous; on neutralise la solution filtrée par le carbonate de soude et on lui enlève le chlorhydrate d'amylène en l'agitant avec de l'éther. L'éther ayant été distillé au bain-marie, on déshydrate le chlorhydrate d'amylène, en l'exposant au-dessus d'un vase rempli d'acide sulfurique, dans une atmosphère raréfiée, puis on le rectifie.

Le chlorhydrate d'amylène $C^5H^{11}ClO$ est un liquide incolore, pas très-mobile, doué d'une odeur forte rappelant

(1) La nomenclature adoptée par M. Carius est impropre selon moi. Chlorhydrate d'amylène signifie combinaison d'acide chlorhydrique avec l'amylène. Le composé dont il s'agit est le chlorhydrate d'oxyde d'amylène ou l'amylglycol chlorhydrique. (A. W.)

celle de l'acide valérianique. Il tombe au fond de l'eau et s'y dissout très-facilement, mais non en toutes proportions. Il dissout aussi une quantité notable d'eau qu'on ne peut en séparer que difficilement par la distillation. Il passe facilement avec les vapeurs d'eau. Pur, il bout à environ 155 degrés; mais lorsqu'il ne renferme que des traces d'eau il bout à une température inférieure, et le point d'ébullition ne monte que très-lentement. Le chlorhydrate dissout le sublimé corrosif en abondance et ne peut pas en être séparé par la distillation, mais le réduit en calomel. Traité par la potasse, il fournit de l'oxyde d'amylène qui possède tous les caractères indiqués par M. Bauer.

Chlorhydrate de cétène. — On introduit de petites quantités de cétène dans une solution d'acide hypochloreux renfermant au plus 1 pour 100 d'acide. On agite continuellement le flacon refroidi à l'eau glacée jusqu'à ce que l'odeur de l'acide hypochloreux ait disparu. En agitant l'oxychlorure de mercure avec de l'éther, on lui enlève une substance qui reste sous forme d'un corps oléagineux après l'évaporation de l'éther. Cette substance renferme une petite quantité de sublimé dont on la débarrasse en l'agitant avec une solution de chlorure d'ammonium. Pour la débarrasser d'une petite quantité de cétène, on la chauffe à 250 degrés dans un courant de gaz carbonique. Les analyses de ce liquide conduisent à la formule $\mathrm{C}^{16}\mathrm{H}^{33}\mathrm{ClO}$ qui représente le chlorhydrate de cétène. Ce corps ne se solidifie pas à —15 degrés. Il distille vers 300 degrés sans altération. La potasse lui enlève HCl et le convertit en une matière solide, cristallisable en petites aiguilles fines, et qui constitue probablement l'oxyde de cétène $\mathrm{C}^{16}\mathrm{H}^{32}\mathrm{O}$.

Les faits précédemment établis autorisent la supposition que l'acide hypochloreux peut se combiner avec une foule de matières organiques fonctionnant comme radicaux ou non saturés, pour former des oxychlorures correspon-

dant à ces radicaux. Ainsi l'alcool allylique $\left.\begin{matrix}C^3H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2$ (1), en fixant ClHΘ, pourrait former de la monochlorhydrine $\left.\begin{matrix}C^3H^5\\H^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta^2\\Cl\end{matrix}$; l'acide maléique $\left.\begin{matrix}C^4H^2\Theta^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$, en fixant ClHΘ, pourrait former l'acide monochloromalique ou l'acide tartrique monochlorhydrique (premier chlorure de l'acide tartrique) $\left.\begin{matrix}C^4H^2\Theta^2\\H^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta^3\\Cl\end{matrix}$ (2).

Les recherches de l'auteur sur ce point ne sont pas encore très-avancées; il se borne aujourd'hui à communiquer les expériences qu'il a faites concernant la fixation de l'acide hypochloreux hydraté sur l'acide citraconique.

En fixant les éléments de cet acide, l'acide citraconique donne la combinaison chlorhydrique (chlorhydrine) d'un acide homologue avec l'acide tartrique, l'acide citratartrique. Si l'on remplaçait, dans cette combinaison, le chlore par HΘ, on formerait cet acide; en le remplaçant par H, on obtiendrait un homologue de l'acide malique, l'acide citramalique. Les formules suivantes font comprendre ces relations.

---

(1) M. Carius écrit ces formules

$$\underbrace{C^3H^5, \Theta, H,}_{\text{Alcool allylique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C^3H^5\\Cl\end{matrix}\right\}\Theta^2.H^2}_{\text{Monochlorhydrine.}}, \text{ etc.}$$

Nous leur avons substitué, pour la clarté de l'exposition, les formules généralement usitées.

(2) Ou $\left.\begin{matrix}C^4H^2\Theta^2\\H^3\\Cl\end{matrix}\right\}\Theta^3$, l'acide tartrique étant $\left.\begin{matrix}(C^4H^2O^2)^{IV}\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^4$.

8.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(\Theta^5H^4\Theta^2)''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2}_{\text{Acide citraconique.}} + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \underbrace{\left.\begin{matrix}\Theta^5H^4\Theta^2\\Cl\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3}_{\text{Acide monochlorocitramalique.}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(\Theta^5H^8O^2)'''\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3}_{\text{Acide citramalique.}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(\Theta^5H^4\Theta^2)^{IV}\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^4}_{\text{Acide citratartrique.}}$$

Acide chlorocitramalique. — L'action de la solution d'acide hypochloreux sur une solution aqueuse d'acide citraconique est très-énergique, et s'accomplit avec un vif dégagement de chaleur.

Il faut éviter l'emploi d'un excès d'acide hypochloreux qui donnerait naissance à de l'acide carbonique et à un corps possédant l'odeur du chlorure d'éthylène et qui constitue probablement la combinaison $\Theta^2H^4Cl^2$. Il est bon de remplacer l'acide libre par le sel de baryum et d'opérer comme il suit. On dissout dans l'eau l'anhydride citraconique, on étend la solution de manière qu'elle n'en renferme que 1 pour 100, on la chauffe et on la neutralise par du carbonate de baryte, et, la liqueur complétement refroidie, on ajoute maintenant par petites portions un petit excès d'une solution d'acide hypochloreux séparé de l'oxychlorure de mercure en agitant fréquemment. On laisse reposer la liqueur pendant vingt-quatre heures dans un endroit obscur, puis on précipite le mercure dissous par l'hydrogène sulfuré, dont on évite d'employer un excès; dans la liqueur filtrée on précipite la baryte par l'acide sulfurique. La solution est évaporée à siccité au bain-marie

et l'acide chlorhydrique est complétement chassé par plusieurs dissolutions et évaporations du résidu.

Complétement desséché à 100 degrés, ou dans le vide, l'acide chlorocitramalique est anhydre, incolore, incristallisable. Exposé à l'air, il s'humecte. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool. Il fond au-dessus de 100 degrés ; il entre en ébullition à une température plus élevée et paraît distiller en partie, sans altération, tandis qu'une autre partie se décompose en eau et en un acide chloré nouveau.

L'acide chlorocitramalique est un acide énergique qui échange facilement 2 atomes d'hydrogène contre des métaux. Sa solution, neutralisée à froid par l'ammoniaque, donne au bout de quelque temps un précipité cristallin dans le chlorure de baryum ; il donne immédiatement un précipité floconneux dans la solution d'acétate de plomb ou de nitrate d'argent. Tous ces précipités sont solubles dans un excès d'acide ou dans l'acide acétique. Les solutions acides peuvent être chauffées sans éprouver d'altération ; mais les sels neutres se décomposent par l'évaporation à une douce chaleur et très-rapidement lorsqu'on les porte à l'ébullition. La réaction s'accomplit d'après l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^5H^4O^2 \\ Cl \\ HK^2 \end{matrix}\right\} O^3 + H^2O = KCl + \left.\begin{matrix} C^5H^4O^2 \\ H^3K \end{matrix}\right\} O^4.$$

L'acide nouveau qui se forme ainsi est homologue avec l'acide tartrique. On l'a nommé *citratartrique* pour indiquer cette homologie et son mode de dérivation. L'acide chlorocitramalique dissout facilement le zinc avec dégagement d'hydrogène. L'atome de chlore est remplacé dans ce cas par de l'hydrogène, et ce remplacement est complet lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à la solution.

$$\left.\begin{matrix} C^5H^4O^2 \\ Cl \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3 + H^2 = HCl + \left.\begin{matrix} C^5H^5O^2 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3.$$

Acide chlorocitramalique. Acide citramalique.

L'acide *citramalique* ainsi formé est homologue avec l'acide malique.

Les chlorocitramalates de potassium et d'ammonium sont déliquescents et peuvent difficilement être obtenus exempts de chlorures. Celui de potassium renferme

$$\left.\begin{matrix} C^5H^4O^2 \\ Cl \\ HK^2 \end{matrix}\right\} O^3.$$

Le sel de baryum $\left.\begin{matrix} C^5H^4O^2 \\ Cl \\ HBa^2 \end{matrix}\right\} O^3 + 2H^2O$ se sépare sous forme d'une poudre cristalline, dans la préparation de l'acide citramalique, lorsqu'on laisse reposer longtemps la liqueur avant de la traiter par l'hydrogène sulfuré. On peut aussi l'obtenir par précipitation avec le sel d'ammonium ou en saturant l'acide par l'eau de baryte et laissant reposer la liqueur pendant quelque temps. Il est très-peu soluble dans l'eau froide et cristallise en tables microscopiques appartenant au système du prisme rhomboïdal oblique.

Le chlorocitramalate de plomb est une poudre amorphe blanche qu'on obtient par double décomposition avec le sel de potassium neutre et l'acétate de plomb.

Le chlorocitramalate d'argent constitue un précipité volumineux qui se colore rapidement à la lumière et se convertit en un mélange brun renfermant du chlorure d'argent et de l'argent métallique.

L'auteur joint à son Mémoire des considérations sur la formation des corps homologues. On sait que le carbone tétratomique forme des combinaisons avec 4 atomes de H, ou une quantité équivalente d'autres atomes. Cette limite

ne peut être dépassée que par l'adjonction d'autres corps polyatomiques (Kekulé), par exemple,

$CHHHH$; $CHHH, O, H$; CHO, O, H; CO, O^2, H^2.

Mais dans le groupe CH^4, une ou plusieurs des unités de combinaison peuvent aussi être remplacées par d'autres groupes organiques, et, ces substitutions se répétant plusieurs fois, il peut en résulter les séries suivantes :

C^nH^{2n+2}	C^nH^{2n}
$CH^3(CH^3)$	$CH^2(CH^2)$
$CH^3[CH^2(CH^3)]$	$CH^2[CH(CH^3)]$
$CH^3[CH^2(CH^2, CH^3)]$	$CH^2[CH(CH^2, CH^3)]$.

Les corps de la première série homologue n'atteignent la limite extrême CH^4 que dans le gaz des marais. Ils doivent donc être capables de fixer encore un nombre d'atomes d'hydrogène ou d'autres unités de combinaison suffisant pour atteindre cette limite; mais au fur et à mesure que cette fixation s'opère, il doit s'en détacher des combinaisons simples de la série limite CH^4, et finalement le corps se résoudra en un nombre de ces combinaisons égal à celui des atomes de carbone qu'il renferme.

Les combinaisons de la série C^nH^{2n} sont encore plus éloignées de la limite CH^4; ils doivent donc posséder une plus grande tendance à former des combinaisons directes. On sait que les hydrocarbures appartenant à cette série fonctionnent comme des radicaux diatomiques et ont une grande tendance à former des combinaisons appartenant à la série C^nH^{2n+2}.

En descendant dans la série des combinaisons possibles, on peut représenter de la manière suivante la génération des hydrocarbures appartenant aux séries C^nH^{2n-2} et C^nH^{2n-6} :

C^nH^{2n-2}	C^nH^{2n-6}
$CH(CH)$	$CH[C(CH, CH, CH, CH^2)]$.
$CH[C(CH^3)]$	

La comparaison de ces formules avec les précédentes montre qu'entre les séries des corps gras et des corps aromatiques il n'existe d'autres différences que celles dont la richesse relative en charbon des dernières donne une explication satisfaisante. L'intervalle qui existe aujourd'hui entre le groupe le moins hydrogéné des corps gras et les corps aromatiques sera, sans doute, comblé avec le temps, et alors la chimie organique pourra être représentée par un grand groupe d'hydrocarbures à proportion décroissante d'hydrogène :

C^nH^{2n+2}		
C^nH^{2n}	C^3H^6	C^6H^{12}
C^nH^{2n-2}	C^3H^4	C^6H^{10}
....		.....
C^nH^{2n-6}		C^6H^6

En terminant son Mémoire, l'auteur communique quelques faits relatifs à l'action du brome sur l'éthyle. Cette action donne naissance par substitution à un bromure $C^4H^8Br^2$ qui possède la même composition que le bromure de butylène et dont M. Carius se propose de vérifier l'identité avec ce corps.

Il distille sans décomposition de 155 à 162 degrés. D'après M. Wurtz, le bromure de butylène bout à 158 degrés. Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^4H^{10}}_{\text{Éthyle.}} + Br^4 = \underbrace{C^4H^8Br^2}_{\text{Bromure de butylène.}} + (2\,BrH).$$

A ce fait intéressant l'auteur rattache quelques considérations sur la différence qui existe entre l'isomérie physique et l'isomérie chimique. Il attribue à la première espèce d'isomérie la tribromhydrine et le tribromure d'allyle $C^3H^5Br^3$, les alcools amyliques optiquement différents, les acides tartriques, les acides maliques, les hydrocarbures $C^{10}H^{16}$. Les différences que l'on constate entre les

propriétés physiques de ces corps ne sont point dues à un groupement différent des atomes dans les molécules, mais à un mode d'agrégation différent des molécules elles-mêmes.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Recherches sur les propriétés optiques des métaux ; par M. Quincke (1).

Mémoire communiqué à l'Académie des Sciences de Berlin le 16 mars 1863.

On sait que la lumière polarisée, en traversant une feuille d'or assez mince pour être transparente, acquiert la polarisation elliptique, de même qu'en se réfléchissant. Les procédés nouveaux qui ont été imaginés depuis quelques années pour obtenir divers métaux en couches très-minces ont permis à M. Quincke de généraliser ce premier résultat et d'entreprendre sur la lumière transmise par les métaux une série d'expériences analogues aux expériences de M. Jamin sur la lumière réfléchie.

La polarisation elliptique de la lumière transmise a été observée par M. Quincke, aussi bien avec l'argent et le platine qu'avec l'or. Le compensateur de Babinet, employé suivant la méthode de M. Jamin, lui a donné la mesure de la différence de phase des deux composantes du rayon transmis polarisées dans le plan d'incidence et dans le plan perpendiculaire. Cette différence, nulle sous l'incidence normale, croît avec l'incidence, mais elle est toujours

(1) *Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, cahier de mars 1863.

moindre que la différence de phases des deux composantes de la lumière réfléchie sous le même angle. Dans toutes les expériences de M. Quincke, elle n'a jamais dépassé un quart de circonférence. C'est d'ailleurs la composante polarisée perpendiculairement au plan d'incidence qui est en retard relativement à l'autre, et, sous ce rapport, il y a analogie dans les effets de la réfraction et de la réflexion.

Au contraire, la modification d'intensité des deux composantes est inverse dans les deux phénomènes. Dans la réflexion, la composante polarisée parallèlement au plan d'incidence est celle qui s'affaiblit le moins; dans la réfraction, c'est la composante polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.

Des trois métaux indiqués, l'or est le seul que M. Quincke ait pu étudier sans être obligé de l'appliquer sur une lame de verre. En déposant une feuille mince d'or à la surface de l'eau distillée, et l'enlevant au moyen d'une plaque de laiton noircie, percée d'une ouverture de 28 millimètres de long sur 4 millimètres de large, préalablement plongée dans l'eau, il a obtenu, après évaporation du liquide adhérent, une lame mince parfaitement transparente, dont il a été facile d'observer les propriétés optiques, au moyen d'un appareil identique à celui de M. Jamin.

Le tableau suivant fait connaître les résultats d'une série d'expériences. i désigne l'angle d'incidence, k le rapport de l'amplitude de la composante polarisée perpendiculairement au plan d'incidence à l'amplitude de la composante polarisée parallèlement, δ la différence de phase, exprimée en fraction d'une circonférence entière (1).

---

(1) La feuille d'or, placée dans une position horizontale, a toujours pris, en vertu de son poids, une courbure sensible, d'où est résultée une certaine incertitude dans la mesure des incidences. L'effet de cette cause d'erreur a été surtout important sous les incidences voisines de la normale. C'est pourquoi on n'a pas conservé dans le tableau les résultats des observations correspondantes à une incidence moindre que 20 degrés.

i	Lumière transmise. *k*	*δ*	Lumière réfléchie. *k*	*δ*
20°.........	1,085	0,0083	1,030?	0,0236
30°.........	1,178	0.0218	1,063?	0,0517
40°.........	1,393	0,0479	0,941	0,0765
50°.........	1,684	0,0861	0,920	0,1130
60°.........	2,079	0,1327	0,851	0,2006
70°.........	2,488	0,1959	0,875	0,2448
75°.........	2,545	0,2452	0,934	0,2925
80°.........	»	»	0,912	0,3682
85°.........	»	»	0,947	0,4182

D'autres séries d'expériences, exécutées dans les mêmes conditions, ont donné des nombres analogues. Au contraire, lorsque la feuille d'or, appliquée sur une glace à faces parallèles, s'est trouvée en contact par une de ses faces avec l'air, par l'autre avec le verre, la valeur de la différence de phase δ a beaucoup diminué dans la lumière transmise, tout en demeurant de la même grandeur dans la lumière réfléchie. On en peut juger par le tableau suivant. k y désigne le rapport des amplitudes des deux composantes de la lumière transmise successivement par le verre et la lame d'or, h le rapport de ces amplitudes dans la lumière transmise par le verre seulement. L'ordre dans lequel la lumière traverse successivement le verre et l'or est d'ailleurs indifférent. Les expériences ont été faites avec un verre rouge qui ne laissait passer que les rayons compris entre les raies B et D de Fraunhofer.

i	Lumière transmise. *δ*	*k*	*h*	Lumière réfléchie. *δ*	*k*
20°......	0,0066	1,056	1,040	0,0142	1,019?
30°......	0,0158	1,087	1,056	0,0349	0,868
40°......	0,0282	1,171	1,091	0,0691	0,814
50°......	0,0490	1,267	1,116	0,1169	0,698
60°......	0,0618	1,425	1,200	0,1874	0,621
70°......	0,0887	1,794	1,499	0,2715	0,572
80°......	0,1139	2,216	1,788	0,3925	0,661
85°......	0,1305	2,404	2,019	0,4437	0,792

Il se peut que la diminution de la différence de phases soit due en partie à la réfraction du verre qui diminue soit l'angle d'incidence du verre sur l'or, soit l'angle d'émergence de l'or dans le verre.

M. Quincke rapporte encore les résultats numériques d'une expérience sur le platine. L'argent appliqué sur une lame de verre, par le procédé connu, formait une couche dont l'épaisseur, mesurée par la méthode de M. Fizeau (1), était de $0^{mm},000076$. Le platine avait été déposé sur une lame de verre, en chauffant cette lame à 600 degrés après l'avoir recouverte d'une couche d'un sel de platine dissous dans une huile éthérée (2). Dans les expériences sur l'argent, on s'est constamment servi de verre rouge ; dans les expériences sur le platine, on ne s'en est servi que pour la lumière réfléchie.

Argent.

	Lumière transmise.			Lumière réfléchie.	
i	δ	k	h	δ	k
20°......	0,0042	1,073	1,059	0,0029	0,976
30°......	0,0147	1,142	1,066	0,0248	0,897
40°......	0,0256	1,210	1,081	0,0580	0,854
50°......	0,0433	1,405	1,142	0,0945	0,731
60°......	0,0595	1,582	1,191	0,1554	0,650
70°......	0,0768	1,873	1,374	0,2570	0,608
80°......	0,1025	2,475	1,695	0,3667	0,659
85°......	0,1208	3,066	1,844	0,4330	0,742

Platine.

	Lumière transmise.			Lumière réfléchie.	
i	δ	k	h	δ	k
20°......	0,0183	1,066	1,016	0,0123	0,989
30°......	0,0317	1,250	1,045	0,0250	0,958
40°......	0,0413	1,508	1,035	0,0360	0,927
50°......	0,0520	1,977	1,167	0,0583	0,835
60°......	0,0757	2,745	1,228	0,0951	0,709
70°......	0,0830	4,606	1,265	0,1592	0,627
75°......	0,0970	5,912	1,419	0,2119	0,538
80°......	0,1307	8,184	1,437	0,2890	0,520

(1) *Voyez* les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LII, p. 274.

(2) M. Quincke ne spécifie la nature ni du sel de platine, ni de l'huile éthérée. Il ajoute seulement que la dissolution lui avait été fournie par M. Böttger, de Francfort.

Il est nécessaire d'ajouter que les nombres de ces tableaux ne conviennent qu'à la lame d'argent et à la lame de platine soumises à l'expérience. La différence de phase δ, aussi bien que le rapport d'amplitude k, augmentent à mesure que la couche métallique traversée par la lumière devient moins transparente. On ne saurait conclure de là que ces deux quantités augmentent avec l'épaisseur, car M. Faraday a prouvé que le même métal peut offrir, sous une épaisseur constante, les degrés les plus différents de transparence.

M. Quincke a encore étudié la transmission de la lumière par les métaux sous un tout autre point de vue.

On sait que M. Cauchy a représenté les phénomènes de la réflexion métallique par des formules où il entre deux constantes, l'*indice de réfraction* sous l'incidence normale, c'est-à-dire le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide à la vitesse dans le métal, et le *coefficient d'extinction* sous la même incidence, c'est-à-dire le logarithme népérien du nombre qui exprime l'amplitude des vibrations transmise par l'unité d'épaisseur, lorsque l'amplitude des vibrations incidentes est prise pour unité (1). En appliquant les formules théoriques de Cauchy aux expériences de M. Jamin, M. Beer et M. Eisenlohr ont obtenu, pour l'indice de réfraction de l'argent, un nombre plus petit que l'unité. Il semblerait donc que, dans ce métal, la lumière se propage avec une vitesse plus grande que dans le vide (2).

C'est cette remarquable conclusion que M. Quincke a

(1) Ces deux quantités étant variables avec l'incidence, ce n'est qu'en vertu d'une convention arbitraire qu'on peut leur appliquer des dénominations qui conviennent seulement aux corps où la propagation et l'absorption de la lumière se font de la même manière dans tous les sens.

(2) Mac-Cullagh avait déjà fait remarquer que les formules de Cauchy, appliquées aux anciennes expériences de M. Brewster, conduisaient à cette conséquence. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. VIII, p. 964.)

voulu soumettre à l'épreuve d'expériences directes. Il s'est servi de l'appareil d'interférences de M. Jamin, disposé comme dans ses recherches sur la direction des vibrations de la lumière polarisée (*voyez* le cahier de juin de ces *Annales*). Sur le trajet des deux faisceaux interférents il a interposé une glace à faces parallèles, recouverte en partie sur une de ses faces d'une lame mince métallique, et il a cherché à déterminer le déplacement des franges d'interférence qui avait lieu lorsqu'un seul des faisceaux traversait la lame métallique. A cet effet, il n'a fait passer à travers la lame que la moitié supérieure d'un des faisceaux interférents ; il a dû alors arriver qu'en décomposant la lumière on a obtenu un spectre dont la moitié supérieure présentait les mêmes bandes d'interférence que si la glace à faces parallèles eût été supprimée, et dont la moitié inférieure présentait ces bandes déplacées d'une quantité proportionnelle à la différence des durées de propagation de la lumière dans la lame métallique et dans une couche d'air d'égale épaisseur. Un compensateur de Soleil a permis de mesurer le retard ou l'avance des rayons transmis par le métal sur les rayons transmis par l'air (1).

M. Quincke a opéré sous l'incidence normale, pour se rendre indépendant des effets de la polarisation elliptique. Dans ces conditions, l'argent en couches bleues ou violettes et l'or en couches brunes ou bleu verdâtre ont offert la sin-

---

(1) On sait que cet appareil est formé de deux glaces à faces parallèles, d'épaisseurs exactement égales, dont chacune est traversée par un seul des faisceaux interférents et dont on peut d'ailleurs faire varier l'inclinaison à volonté. Lorsque l'inclinaison des deux glaces est la même, les franges d'interférence ont la même position que si les glaces n'existaient pas; lorsque les inclinaisons sont différentes, les franges sont plus ou moins déplacées. On conçoit aisément qu'en faisant agir cet appareil dans un sens convenable, M. Quincke ait pu ramener les franges de la moitié supérieure du spectre sur le prolongement des franges de la moitié inférieure et qu'une étude spéciale du compensateur lui ait permis de déterminer la grandeur et le signe de la différence de phase qui, en s'ajoutant à la différence de phase produite par la lame métallique, la compensait ainsi exactement.

gulière propriété dont l'existence était rendue présumable par les formules de Cauchy. Les rayons transmis par le métal ont été en avance sur les rayons transmis par l'air et ont dû par conséquent se propager avec une vitesse plus grande. L'or en feuilles isolées, non appliquées sur une plaque de verre, a donné les mêmes résultats. Le déplacement observé des franges n'a jamais dépassé un cinquième de la distance de deux franges consécutives; pour aller au delà, il aurait fallu donner aux métaux une épaisseur qui leur eût enlevé toute transparence.

Mais si l'on prend l'or et l'argent sous d'autres états moléculaires que ceux qui sont définis par les colorations qu'on vient d'indiquer, il arrive souvent que l'expérience indique un retard et non plus une avance des rayons transmis par le métal. Tel est, par exemple, l'effet des couches d'argent qui, par transmission, paraissent jaunes ou grises. Une exposition prolongée à l'air des lames d'argent et d'or, où la lumière se propage plus vite que dans l'air, peut en modifier la constitution au point de transformer l'avance des rayons transmis en un retard. Ce phénomène est tout à fait d'accord avec une observation récente de M. Vogel, suivant laquelle le simple contact de l'argent avec un acide incapable de l'attaquer suffit pour faire passer instantanément du bleu au jaune la couleur de la lumière transmise. La pression fait au contraire passer cette couleur du jaune au bleu et donne à l'argent la propriété de transmettre la lumière plus rapidement que l'air; elle produit un effet analogue sur les lames d'or qui, par transmission, paraissent rouges ou orangées. L'or et l'argent polis doivent donc, en vertu de la pression qu'ils ont supportée pendant le travail de leur surface, posséder cet indice de réfraction moindre que l'unité, conformément aux conséquences qui se déduisent des formules de Cauchy appliquées aux expériences de M. Jamin.

Dans toutes les lames de platine, au contraire, la lumière a paru se propager moins vite que dans l'air.

L'épaisseur des lames métalliques transparentes, qui est nécessaire à connaître pour déduire l'indice de réfraction du déplacement des franges, n'a pu être mesurée que dans le cas de l'argent, et encore cette mesure a-t-elle supposé que la densité de l'argent en lames transparentes était la même que la densité de l'argent en lames épaisses. M. Quincke ne regarde donc la valeur $n = 0,5$, obtenue par lui, que comme une grossière approximation.

Enfin, pour écarter les objections qu'on aurait pu tirer d'une inégale condensation de l'air à la surface du verre et du métal, M. Quincke a répété ses expériences dans le vide. Elles lui ont toujours donné le même résultat.

Sous l'incidence oblique, les effets sont beaucoup plus compliqués et ne peuvent même être compris qu'en faisant successivement usage de lumière polarisée dans le plan d'incidence et dans le plan perpendiculaire. M. Quincke a conclu de ses expériences que la réfraction sous l'incidence oblique produisait une différence de phase qui variait avec l'incidence dans une moindre proportion, lorsque la lumière était polarisée perpendiculairement au plan d'incidence. Ce résultat s'accorde avec ceux de la Note sur la direction des vibrations dans la lumière polarisée.

M. Quincke a vainement cherché, à l'aide du compensateur de Babinet, des traces de polarisation elliptique dans la lumière transmise par les corps diaphanes, tels que le verre. L'analogie de propriétés des corps diaphanes et des métaux serait donc restreinte à la réflexion; elle n'existerait pas dans les cas de la réfraction.

RECHERCHES CHIMIQUES SUR LA RESPIRATION DES ANIMAUX D'UNE FERME;

PAR M. J. REISET.

L'étude de la respiration des animaux a été faite principalement, jusqu'ici, à un point de vue physiologique ou médical. Mais cette étude présente également un grand intérêt pour l'agronomie, car elle nous fournit des renseignements utiles pour diriger l'hygiène, l'alimentation et l'engraissement des bestiaux; enfin elle se lie, d'une manière intime, aux phénomènes de la vie des végétaux, qui puisent incessamment dans l'atmosphère l'acide carbonique et les produits azotés fournis par la respiration de ces milliers d'êtres vivants qui sont répandus à la surface du sol.

Nous avons publié en 1849 (1), M. Regnault et moi, les résultats de nombreuses expériences sur la respiration des animaux des diverses classes. Dès cette époque, j'avais formé le projet de poursuivre ces recherches, en me préoccupant avant tout de l'intérêt agronomique, c'est-à-dire en cherchant les variations de composition que les animaux ordinaires d'une ferme font subir à l'air atmosphérique. Lorsque je mis ce projet à exécution, je n'avais plus le secours direct de l'éminent collaborateur qui avait présidé à nos premiers travaux; mais ses conseils et sa bonne amitié ne m'ont pas fait défaut, et M. Regnault a bien voulu faire exécuter, à Paris, les appareils qui m'étaient nécessaires pour opérer, dans ma ferme, sur des animaux d'un grand volume.

Dans mes nouvelles expériences, j'ai suivi la méthode directe adoptée dans nos premières recherches; je me suis imposé la condition de faire séjourner les animaux pendant

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVI.

longtemps, dans un volume d'air limité, mais qui était ramené constamment à l'état normal par le jeu même des appareils. L'oxygène nécessaire à la respiration était fourni incessamment par des gazomètres qui contenaient un grand volume de ce gaz, préparé avec le plus grand soin. L'acide carbonique, qui est le produit principal de la respiration, était régulièrement absorbé par des dissolutions alcalines, et l'on pouvait, à la fin de l'expérience, connaître avec une grande précision, et la quantité d'oxygène consommé par l'animal, et celle de l'acide carbonique produit. Quant aux autres produits gazeux provenant de la respiration, on les trouvait dans l'atmosphère de l'espace dans lequel l'animal avait séjourné, et les proportions de ces gaz étaient toujours assez petites pour que la composition de cette atmosphère différât peu de celle de notre atmosphère terrestre.

Telle était la disposition générale des expériences; mais le volume des animaux de la ferme, sur lesquels j'ai dû opérer dans ce nouveau travail, les poids considérables d'oxygène absorbé et d'acide carbonique exhalé, ajoutaient des difficultés nouvelles qu'on n'a pu surmonter qu'avec des moyens mécaniques puissants.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL.

Ensemble. (*Pl. II.*)

L'appareil se compose :

1° De l'espace AB en forme elliptique (*Pl. II*), dans lequel est renfermé l'animal;

2° D'un *condenseur* pour l'acide carbonique formé pendant la respiration, qui est représenté par les grands ballons C, C';

3° De deux *gazomètres* G, G', remplaçant constamment l'oxygène absorbé.

Avant d'arriver dans l'espace qui renferme l'animal, ce gaz est mesuré par un compteur E, et traverse une couche de potasse liquide contenue dans un flacon N.

Un *manomètre* M, en communication avec la cloche X, indique la tension du gaz intérieur; enfin une pipette à gaz P permet de puiser dans la cellule où se trouve l'animal un volume déterminé d'air pour le soumettre à l'analyse.

Nous allons donner une description détaillée de chacune des parties de cet appareil; le lecteur pourra suivre cette description en se reportant, soit aux *Planches* de détails *III, IV, V* et *VI*, soit aux *fig.* 1 et 2 de la *Pl. II* qui donne l'ensemble en élévation et en projection.

Espace dans lequel est enfermé l'animal. (*Pl. II* et *III.*)

Il se représente par un cylindre à section elliptique AB (*fig.* 1 et 2, *Pl. III*), de tôle rivée enduite d'un vernis très-solide : ce cylindre, dont la capacité est d'environ 550 litres, se trouve entouré d'eau de tous côtés, comme on le voit par les figures, à l'exception de la paroi F, qui est mobile, pour effectuer l'entrée et la sortie de l'animal. La forme elliptique est la plus favorable pour contenir, sous le moindre volume, un animal debout, comme le représente la *fig.* 1, *Pl. III,* où on le voit reposant, sur un plancher à claire-voie qui laisse passer ses déjections liquides ou solides.

Aussitôt que l'animal a été introduit, on ferme cette entrée à l'aide d'une plaque rigide de tôle, en interposant une lanière de caoutchouc vulcanisé enduite sur ses deux faces de mastic au minium. Cette lanière est percée de trous pour livrer passage aux boulons à vis, qui, par leur pression sur ce milieu élastique et pâteux interposé, rendent complète la fermeture de la cellule.

La caisse à eau SSUU dans laquelle la cellule se trouve immergée, est d'une capacité de 500 litres environ. Le niveau de l'eau est représenté par la ligne ponctuée *nn*. Un thermomètre à mercure DE, à réservoir très-allongé, indique la température de l'eau, qui est maintenue constante

pendant toute la durée des expériences; cette précaution étant indispensable pour conserver le même volume d'air au commencement et à la fin de l'expérience.

Le cylindre porte à sa partie supérieure une large douille munie d'une gorge profonde, dont on voit le détail plus en grand en G.

On insère dans cette rainure une cloche de verre X, après avoir rempli la rainure de mastic de fontenier en fusion. Cette cloche porte une monture traversée par quatre tubulures correspondant à autant de tubes.

1° Par le tube m, la cloche communique avec un manomètre à mercure M (*fig.* 7, *Pl. VI*), qui donne à tout instant la tension du gaz intérieur; le tube x engagé dans la même tubulure rejoint une pipette à gaz (*fig.* 3, *Pl. VI*), qui permet, à un moment quelconque de l'expérience, de puiser dans la cloche un volume déterminé d'air pour le soumettre à l'analyse;

2° Par les deux tubes jI, la cloche communique avec l'appareil condenseur d'acide carbonique;

3° Enfin, le quatrième tube o, muni d'un robinet, sert à l'introduction du gaz oxygène nécessaire à la respiration de l'animal.

On voit dans la *fig.* 2, au bas de la caisse à eau, le robinet qui sert à la vider au besoin.

Appareil condenseur d'acide carbonique. (*Pl. II et IV.*)

L'appareil condenseur de l'acide carbonique consiste en deux grands ballons de verre à deux tubulures C, C' (*Pl. IV*), contenant chacun 35 litres environ, et communiquant entre eux par leurs tubulures inférieures, au moyen d'un tube de caoutchouc vulcanisé $qq''q'$, recouvert extérieurement de toile, de $3^m,30$ de longueur et $0^m,07$ de diamètre. Les tubulures supérieures portent des montures métalliques m, m', qui communiquent avec la cloche par l'intermédiaire des longs tubes $nljj'$, $n'l'$II'.

Sur une longueur de 1 mètre environ, les tubes *nl* et *n'l'* sont de caoutchouc vulcanisé recouvert de toile, pour se prêter au mouvement d'oscillation des deux ballons. Il est nécessaire de garnir intérieurement ces tubes avec une spirale métallique, pour empêcher leur aplatissement pendant la marche. Tous les autres tubes de l'appareil sont de plomb et soudés à l'étain sur les tubulures de la cloche.

On met dans les vases C, C', 43 litres environ d'une solution de potasse caustique, dont on connaît rigoureusement la composition et le volume.

Les deux ballons C, C' sont placés sur des supports mobiles, formés par les cadres de fer *post*, *p'o's't'*, qui sont mis en mouvement par le balancier $\alpha 6 O \alpha' 6'$, et guidés dans leur marche par les tringles verticales *uv*, *zw*, *u'v'*, *z'w'*. Le balancier reçoit un mouvement d'oscillation au moyen d'une force motrice empruntée à la machine à vapeur attachée à mon exploitation agricole; elle lui est communiquée par un arbre FF' réuni à un autre arbre parallèle GH par une courroie reposant sur les têtes en pomme de pin F'G. En H, ce dernier arbre est terminé par une vis sans fin qui s'engrène sur le pignon I''. Par le mouvement de rotation continue de ce pignon, la barre I''T exécute un mouvement de manivelle qui communique au balancier $\alpha 6 O \alpha' 6'$ un mouvement d'oscillation, au moyen de la bielle I''K qui les réunit, mouvement dont on peut augmenter ou diminuer l'amplitude, en faisant varier le point de jonction des extrémités de la bielle, au moyen des trous à goupille diversement éloignés du centre, que portent les tiges I''T et OK. On peut régler ainsi le temps employé à exécuter le mouvement d'aller et de retour.

Dans le cours de mes expériences, cette durée était habituellement de soixante-douze secondes, temps pendant lequel chaque ballon aspirait et refoulait son volume d'air; il s'ensuit qu'en soixante-douze secondes le volume d'air soumis à l'action de la potasse était de 70 litres environ.

On voit en Y la poignée d'embrayage.

Les ballons C, C′, reçoivent ainsi, dans le sens vertical, un mouvement d'oscillation dont il est facile de comprendre l'effet. Supposons le ballon C au point le plus bas de sa course, et, par suite, le ballon C′ au point le plus élevé. Le ballon C sera alors entièrement rempli par la dissolution de potasse, tandis que le ballon C′ sera rempli d'air, lequel communique librement avec celui de la cloche, par l'intermédiaire du tube $l'll'$. Donnons maintenant le mouvement inverse : amenons le ballon C′ au point le plus bas de sa course, et le ballon C au point le plus élevé. La potasse passera de C en C′, et renverra dans la cloche l'air qui remplissait C′, et qui a été débarrassé d'acide carbonique par son contact avec la potasse. Une autre portion de l'air de la cloche se rendra dans le ballon C, et y déposera son acide carbonique. Afin que l'absorption de l'acide carbonique par la potasse se fasse d'une manière plus efficace, on a rempli les deux ballons de tubes de verre ouverts aux deux bouts; les parois de ces tubes restent mouillées de potasse lorsque les ballons se vident de la dissolution alcaline, et présentent par conséquent une large surface absorbante.

Le ballon C′ prend l'air au sommet de la cloche par le tube $l'Il'n'$; l'autre, C, le prend au contraire dans la région inférieure, par le tube $j'jln$ (*fig.* 1 et 2, *Pl. III*), de sorte que le jeu de l'appareil détermine non-seulement l'absorption de l'acide carbonique à mesure qu'il se forme par la respiration, mais il produit encore une agitation continuelle de cet air et tend à lui donner une composition uniforme dans les diverses parties de l'espace AB. Enfin, à la partie inférieure du gros tube de jonction, de caoutchouc, il existe un robinet R qui sert à évacuer la dissolution de potasse à la fin de l'expérience. Quand, au contraire, on veut en introduire dans les ballons, au commencement de l'expérience, on enlève le petit tube de jonction de la douille supérieure *n* ou *n′*, puis on y insère un entonnoir dans lequel on verse alors facilement la dissolution de potasse dont le volume a été exactement mesuré.

Gazomètres. (Pl. II et V.)

Les gazomètres G, G′, représentés dans la *Pl. V*, en élévation par la *fig.* 1, et en projection sur terre par la *fig.* 2, sont de tôle rivée et vernie, d'une contenance de 220 litres chacun. Ils sont composés, comme la plupart des appareils de ce genre, d'une cuve surmontée d'une cloche, avec contre-poids DD′; des galets roulant sur des tringles verticales servent à les guider.

La *fig.* 1 représente le gazomètre G plein de gaz, et le gazomètre G′ à moitié plein, et en coupe dans sa partie inférieure.

Chaque gazomètre est muni de deux tubes t, t', servant, l'un à l'entrée et l'autre à la sortie du gaz, communiquant à d'autres tubes verticaux placés en dehors, x ou x', qui portent des robinets r ou r' sur leur jonction, pour établir ou rompre, suivant le besoin, la communication avec le générateur de gaz oxygène ou l'appareil qui renferme l'animal.

Un thermomètre T indique la température du gaz oxygène.

En ajoutant ou en enlevant les disques métalliques aux contre-poids D ou D′, on règle à volonté la pression du gaz dans les gazomètres.

Pipette à gaz. (Pl. VI.)

A côte de l'espace qui contient l'animal, se trouve disposé un appareil manométrique, ou pipette à gaz, P (*fig.* 3, *Pl. VI*), que l'on peut mettre en communication avec lui au moyen d'un tube latéral capillaire $xx'x''$ (*fig.* 2). A l'aide de ce manomètre garni d'un robinet de fonte qui permet de faire couler le mercure, on peut, à un moment quelconque de l'expérience, puiser dans l'atmosphère qui entoure l'animal un volume déterminé d'air, pour le soumettre à l'analyse.

Deux petits robinets coniques d'acier θ, θ', permettent d'interrompre ou d'établir la communication. Les *fig.* 3, 4, 5 et 6 de la *Pl. VI* donnent une idée exacte de la disposition de ces deux robinets. Pour les ajuster exactement l'un sur l'autre, on enduit l'une des surfaces *ab* (*fig.* 5) de caoutchouc fondu, et l'on serre les deux pièces l'une contre l'autre au moyen de la petite presse de laiton (*fig.* 6), qui porte une gorge conique à l'aide de laquelle on serre fortement l'un contre l'autre les deux cônes extérieurs des pièces d'acier à robinet.

Le serrage est très-énergique sur tout le contour des cônes, parce que les cônes en creux de la presse (*fig.* 6) ont un angle à la base un peu plus aigu que les cônes en relief des pièces d'acier (*fig.* 4 et 5).

Avant de faire une prise de gaz, il faut toujours vérifier si le joint des deux robinets est parfaitement hermétique. La jonction opérée comme il vient d'être dit et le robinet θ restant fermé, il suffira d'ouvrir le robinet θ'. En faisant couler du mercure de la pipette, le vide se fait ainsi, et le mercure reste soulevé, si l'air ne peut rentrer par les robinets. En ouvrant alors le robinet θ, le gaz de l'appareil vient se précipiter dans la pipette. On renvoie ce gaz dans l'appareil en versant du mercure par le tube latéral ll', et l'on répète ces opérations au moins huit ou dix fois pour être bien certain de recueillir l'air qui entoure l'animal.

J'ajouterai d'ailleurs que la pipette à gaz contient environ 150 centimètres cubes, tandis que la capacité de l'ensemble des tubes qui la réunissent au grand appareil ne dépasse pas 25 centimètres cubes.

On voit en outre que le tube capillaire $xx'x''$ traversant la tubulure métallique de la cloche X, se bifurque dans l'intérieur de cette cloche en ee', de manière à venir puiser l'air en des points différents zz' du grand espace qui renferme l'animal (*fig.* 2, *Pl. III*).

Dès que l'on a recueilli dans la pipette P le volume de

gaz destiné à l'analyse, on ferme les robinets θ et θ' et l'on enlève le collier de jonction; on verse un peu de mercure par le tube manométrique ll', de manière à conserver le gaz sous pression; la pipette, montée sur un support mobile, peut être alors enlevée et remplacée par un appareil entièrement semblable; les petits robinets d'acier à jonction conique, tous d'un même modèle, et s'ajustant parfaitement les uns sur les autres, facilitent ces changements, et permettent aussi de mettre la pipette à gaz en communication directe avec le tube de l'eudiomètre, pour prendre le gaz à analyser.

La *fig.* 7 de la *Pl. VI* représente un *manomètre* à mercure M, qui est mis en communication avec l'appareil par un tube de plomb *m*. Ce manomètre permet de constater à chaque instant la pression du gaz contenu à l'intérieur.

Le *compteur* E (*fig.* 8, *Pl. VI*) est un appareil de la fabrication de M. Brount, à Paris. Le gaz pénètre dans ce compteur en *a* par le tube de plomb x' venant des gazomètres, et en sort par le tube *b*, pour se rendre dans un flacon N contenant une dissolution de potasse. Ce vase, faisant fonction de flacon laveur, permet aussi de suivre la marche de l'opération et de se rendre compte du passage du gaz. De ce flacon laveur part un autre tube de plomb *d* qui conduit le gaz oxygène dans l'appareil où est placé l'animal.

Les tubulures du flacon N sont couvertes par une couche d'eau que contient un vase de zinc vv', mastiqué sur le flacon lui-même.

Préparation de l'oxygène.

L'oxygène est préparé en décomposant par la chaleur un mélange de 800 grammes de chlorate de potasse et de 600 grammes de bioxyde de manganèse. L'appareil que l'on emploie consiste en une cornue de fonte C (*fig.* 2, *Pl. VI*), formée de deux parties se rejoignant par le milieu à l'aide

de deux clavettes fortement enfoncées dans des boulons. Entre ces deux parties on met une couche d'argile qui opère une fermeture suffisante. Cette cornue, supportée par un trépied, est chauffée par la flamme d'une forte lampe à alcool et est mise en communication avec un appareil laveur qui consiste en un flacon à trois tubulures L, d'une capacité de 8 litres et contenant environ 4 litres de potasse en dissolution.

Immédiatement après la cornue, est disposé un appareil destiné à laisser perdre une certaine quantité de gaz oxygène au commencement de sa préparation, avant de le laisser passer dans le flacon laveur.

Cet appareil se compose d'une éprouvette de verre E, exhaussée par deux rondelles de bois *d* et *d'*; elle contient une couche de 5 à 6 centimètres de mercure *m* qui occupe le fond, et par-dessus une colonne d'eau *e* de 15 centimètres environ.

Au commencement de la préparation du gaz, la communication entre la cornue et le flacon laveur étant interceptée par le robinet de cuivre R, on force le gaz produit à passer dans l'éprouvette par le tube adducteur *h*. Si l'on a eu soin de retirer la rondelle *d* placée sous cette éprouvette, de façon à faire arriver le tube adducteur dans l'eau seulement, le gaz pourra s'échapper librement.

Après avoir perdu 8 à 10 litres d'oxygène, alors que l'on est sûr que tout l'air contenu dans la cornue a été chassé, on remet sous l'éprouvette E la rondelle *d* qui avait été retirée, et aussitôt on ouvre le robinet R. Le tube qui était engagé dans l'eau, plongeant maintenant dans le mercure, est mis alors sous une pression suffisante pour forcer le gaz à passer dans le flacon laveur L. Il se rend par le tube de plomb *t* dans les gazomètres placés à côté, et qui sont disposés pour le recevoir.

Une fois que la cornue a été chauffée, vingt-cinq ou trente minutes suffisent pour obtenir 200 litres de gaz en-

viron : il est indispensable de donner aux tubes de dégagement un diamètre assez large pour suffire à l'écoulement du gaz qui se produit en très-grande abondance; avec cette précaution, la préparation de l'oxygène ne présente plus aucun danger. Le gazomètre se remplit sous une pression qui ne dépasse pas 4 à 5 centimètres de liquide soulevé dans le tube de sûreté t'.

La *fig.* 1 de la *Pl. VI* représente différents ballons exactement jaugés, qui servent à mesurer la dissolution de potasse placée dans l'appareil condenseur de l'acide carbonique.

Il me paraît utile de donner ici quelques explications détaillées sur la marche générale des expériences et sur les précautions qui ont été prises pour en assurer le succès.

L'animal introduit dans la cellule, on place la porte F et l'on serre avec soin tous les écrous; deux ou trois minutes suffisent pour cette manœuvre. Dès que la fermeture est complète, on met en mouvement l'appareil condenseur qui contient un volume de potasse caustique exactement jaugé. L'acide carbonique s'absorbe, et, suivant les indications du manomètre, on introduit la quantité d'oxygène nécessaire pour maintenir à peu près constante la pression intérieure. Cependant l'expérience ne commence définitivement qu'après avoir laissé séjourner l'animal pendant quinze minutes environ dans l'appareil. Il est ordinairement tout haletant après la lutte qu'il faut engager avec lui pour l'introduire dans la cellule; il est donc absolument nécessaire de laisser le calme se rétablir; les conditions de température s'équilibrent d'ailleurs pendant cet espace de temps, et le mélange de l'air s'opère ainsi complétement dans toutes les parties de l'appareil.

Au moment où commence l'expérience, on fait une prise de gaz dans la cellule et l'on recueille en même temps, par le robinet R, un volume connu de la solution de potasse, de manière à déterminer exactement par l'ana-

lyse les proportions d'acide carbonique qu'elle renferme au commencement de l'expérience. On tient compte de l'indication du manomètre, après la prise de gaz et le prélèvement de la potasse pour analyses, la pression atmosphérique étant observée. L'appareil condenseur, dont le jeu avait été suspendu un instant pendant le temps nécessaire à la prise de potasse, est immédiatement mis en marche pour ne plus s'arrêter qu'à la fin de l'expérience. On règle l'introduction de l'oxygène de manière à avoir un excès de pression de $1^{mm},5$ environ dans l'intérieur de l'appareil.

Pour terminer l'expérience, on doit commencer les préparatifs une heure à l'avance. A cet effet, on ramène d'abord la température de l'eau du réservoir à être rigoureusement la même qu'au commencement, on la maintient stationnaire à ce point et on agite fréquemment. Par une introduction forcée d'oxygène, on établit dans l'appareil un excès de pression de 2 à 3 centimètres, et pendant que l'oxygène correspondant à cet excès de pression se consomme, on a le temps nécessaire pour se mettre en mesure de terminer convenablement l'expérience. On attend, pour cela, le moment où la pression dans l'intérieur de la cellule est devenue rigoureusement égale à la force élastique de l'air extérieur, telle qu'elle était au commencement. Comme, généralement, le baromètre a changé, il faut conserver au gaz intérieur une différence de pression égale à cette variation du baromètre. J'ai pu généralement remplir rigoureusement cette condition : si d'ailleurs il existe une différence entre la pression finale et la pression initiale, on peut faire entrer ces données dans le calcul de l'expérience.

D'un autre côté, lorsqu'il reste encore un excès de pression, on a ajusté la pipette à gaz avec les soins indiqués précédemment; on fait couler le mercure du tube manométrique pour remplir la pipette de gaz; on renvoie de

nouveau ce gaz dans l'appareil, et l'on répète ces opérations un certain nombre de fois jusqu'à ce que le gaz intérieur ait acquis la force élastique normale; on fait alors la prise de gaz définitive.

L'analyse du gaz pris au commencement et à la fin de l'expérience se fait par les procédés eudiométriques décrits avec détail dans le Mémoire que nous avons publié, M. Regnault et moi. On opère d'abord l'absorption de l'acide carbonique, puis on ajoute au gaz restant une certaine quantité de gaz de la pile, et l'on fait détoner. On mesure l'absorption, et l'on détermine la quantité d'acide carbonique formé; enfin on ajoute un excès d'hydrogène, et l'on détermine, par combustion, ce qui reste d'oxygène.

La détermination de l'acide carbonique contenu dans la solution alcaline avant et après l'expérience se fait d'une manière précise, en suivant les indications données dans le même Mémoire.

Le compteur donne très-exactement le volume de l'oxygène consommé pendant l'expérience; on déduit le volume du gaz qui a été fourni à l'animal pendant le temps nécessaire aux préliminaires.

Les expériences ont été faites :

1° Sur des moutons adultes de quatre à six ans;

2° Sur des veaux de cinq à neuf mois;

3° Sur des animaux de l'espèce porcine, verrat de huit mois, verrat de deux ans, grosse truie de deux ans;

4° Sur de grosses volailles de la ferme, dindons et oies.

Les dimensions de mes appareils ne me permettaient malheureusement pas d'opérer sur de plus gros animaux adultes, tels que vaches, bœufs et chevaux, mais je ne désespère pas d'y parvenir.

Expérience n° 1.

Une brebis A, de six ans environ, est placée dans l'appareil le 3 décembre 1862.

Son poids est de 66 kilogrammes.

Son régime habituel se composait de paille et de pulpes de betteraves.

On ne lui donne pas de nourriture dans l'appareil.

L'expérience a duré quatorze heures douze minutes.

Température constante de 16 degrés. Excès de pression à la fin de l'expérience + $0^{mm},3$.

L'animal est sorti en très-bon état.

Composition du gaz au commencement de l'expérience.

	I.	II.	Moyenne.
Acide carbonique.......	1,42	1,37	1,39
Oxygène..............	19,37	19,25	19,31
Azote................	79,21	79,38	79,30
	100,00	100,00	100,00

Composition du gaz à la fin de l'expérience.

	I.	II.	Moyenne.
Acide carbonique.......	0,99	0,99	0,99
Oxygène..............	15,28	15,21	15,24
Hydrogène protocarboné.	3,96	3,91	3,93
Azote................	79,77	79,80	79,84
	100,00	100,00	100,00

Au commencement de l'expérience l'animal se trouve dans une atmosphère ainsi composée :

	lit		gr
Acide carbonique.......	6,646	pesant	13,143
Oxygène..............	92,322	»	132,020
Azote................	379,139	»	476,197
	478,107		

A la fin de l'expérience l'atmosphère est ainsi com-

posée :

	lit		gr
Acide carbonique.......	4,733	pesant	9,363
Oxygène..............	72,863	»	104,194
Hydrogène protocarboné.	18,789	»	13,487
Azote................	381,720	»	479,440
	478,105		

Le volume de l'oxygène fourni, ramené à l'état sec à o degré et à 760 millimètres, est de 302^{lit},265, pesant 432^{gr},239.

	gr
Poids de l'oxygène consommé..................	460,065
Poids de l'acide carbonique produit..............	628,900
Poids de l'oxygène contenu dans l'acide carbonique.	457,400
Poids du carbone brûlé par heure................	12,080
Poids de l'azote exhalé pendant l'expérience........	3,200
Poids de l'azote exhalé en vingt-quatre heures......	5,409
Poids de l'oxygène consommé par heure...........	32,400
Poids de l'oxygène consommé en une heure par 1 kilogramme de l'animal.........................	0,490
Rapport entre le poids de l'azote exhalé et celui de l'oxygène consommé. 0,0069	
	lit
Hydrogène protocarboné exhalé pendant l'expérience.	18,789
Hydrogène protocarboné exhalé par heure.........	1,323

Pour 100 d'oxygène consommé, en poids :

99,40 ont été employés à faire de l'acide carbonique.
0,60 ont été employés autrement.

100,00

Expérience n° 2.

Un mouton B, âgé de quatre ans, est placé dans l'appareil le 6 décembre 1862.

Son poids est de 65 kilogrammes.

Son régime habituel se composait de paille et de pulpes de betteraves.

On ne lui donne pas de nourriture dans l'appareil.

L'expérience a duré douze heures cinquante-six minutes.

Le gaz a été maintenu dans les mêmes conditions de pression au commencement et à la fin de l'expérience.

Température constante de 16 degrés.

L'animal sort de l'appareil dans les meilleures conditions possibles.

Composition du gaz au commencement de l'expérience.

	I.	II.	Moyenne.
Acide carbonique.......	0,94	0,87	0,90
Oxygène.............	19,92	19,97	19,94
Azote................	79,14	79,16	79,16
	100,00	100,00	100,00

Composition du gaz à la fin de l'expérience.

	I.	II.	Moyenne.
Acide carbonique.......	0,76	0,75	0,76
Oxygène..............	16,95	16,91 (1)	16,93
Hydrogène protocarboné.	2,77	2,77	2,77
Azote................	79,52	79,57	79,54
	100,00	100,00	100,00

Au commencement de l'expérience l'animal se trouve dans une atmosphère ainsi composée :

	lit		gr
Acide carbonique......	4,382	pesant	8,667
Oxygène.............	97,092	»	138,841
Azote............. .	385,446	»	484,120
	486,920		

A la fin de l'expérience l'atmosphère est ainsi com-

(1) L'oxygène a été dosé directement avec le phosphore.

posée :

	lit		gr
Acide carbonique.......	3,700	pesant	7,318
Oxygène.............	82,435	»	117,882
Hydrogène protocarboné.	13,487	»	9,681
Azote...............	387,296	»	486,443
	486,918		

Le volume de l'oxygène fourni, ramené à l'état sec à o degré et à 760 millimètres, était de 222^{lit},615, pesant 318^{gr},300.

		gr
Poids de l'oxygène consommé..................		339,259
Poids de l'acide carbonique produit.............		452,555
Poids de l'oxygène contenu dans l'acide carbonique..		329,131
Poids du carbone brûlé par heure................		9,546
Poids de l'azote exhalé pendant l'expérience.......		2,323
Poids de l'azote exhalé en vingt-quatre heures......		4,311
Poids de l'oxygène consommé par heure..........		26,232
Poids de l'oxygène consommé par heure pour 1 kilogramme de l'animal......................		0,400
Rapport entre le poids de l'azote exhalé et celui de l'oxygène consommé................	0,0068	
		lit
Hydrogène protocarboné exhalé pendant l'expérience.		13,487
Hydrogène protocarboné exhalé par heure.........		1,043

Pour 100 d'oxygène consommé, en poids :

97,03 sont employés à faire de l'acide carbonique.
2,97 sont employés autrement.

100,00

Expérience n° 3.

Une brebis C, de six ans environ, est placée dans l'appareil le 30 octobre 1862.

Son poids est de 70 kilogrammes.

On ne lui donne pas de nourriture dans l'appareil.

L'expérience a duré quatorze heures douze minutes.

Le gaz a été maintenu dans les mêmes conditions de pression au commencement et à la fin de l'expérience.

Température constante de 20 degrés.

A la fin de l'expérience on retire l'animal dans les plus mauvaises conditions : il ne peut se tenir sur ses jambes et laisse tomber sa tête; son ventre est *météorisé,* l'air de l'appareil a une odeur infecte : la brebis paraît avoir eu une *indigestion,* des excréments liquides et d'une odeur fétide couvrent le plancher.

On avait mis dans l'appareil $2^{kil},360$ de betteraves en morceaux, la brebis n'en a pas mangé.

Composition du gaz au commencement de l'expérience.

Acide carbonique.......	1,93	1,74	1,83
Oxygène..............	17,48	17,52	17,50
Hydrogène protocarboné.	0,63	0,63	0,63
Azote................	79,96	80,11	80,04
	100,00	100,00	100,00

Composition du gaz à la fin de l'expérience.

	I.	II.	III.	Moyenne.
Acide carbonique......	0,81	0,79	0,68	0,76
Oxygène.............	6,76	6,67	6,79(1)	6,74
Hydrogène protocarboné	5,29	5,35	5,30	5,31
Azote...............	87,14	87,19	87,23	87,19
	100,00	100,00	100,00	100,00

Au commencement de l'expérience l'animal se trouve dans une atmosphère ainsi composée :

	lit		gr
Acide carbonique........	8,558	pesant	16,928
Oxygène..............	81,829	»	117,015
Hydrogène protocarboné.	2,956	»	2,122
Azote................	374,309	»	470,132
	467,652		

A la fin de l'expérience l'atmosphère est ainsi com-

(1) L'oxygène a été dosé directement par le phosphore.

posée :

	lit		gr
Acide carbonique.......	3,741	pesant	7,400
Oxygène..............	31,380	»	44,873
Hydrogène protocarboné.	24,879	»	17,858
Azote................	407,653	»	512,012
	467,653		

Le volume d'oxygène fourni, ramené à l'état sec à o degré et à 760 millimètres, était de 283lit,878, pesant 405gr,946.

Poids de l'oxygène consommé..................	gr 478,088
Poids de l'acide carbonique produit............	661,875
Poids de l'oxygène contenu dans l'acide carbonique.	481,364
Poids du carbone brûlé par heure...............	12,092
Poids de l'azote exhalé pendant l'expérience.......	41,880
Poids de l'azote exhalé en vingt-quatre heures.....	93,211
Poids de l'oxygène consommé par heure...........	44,340
Poids de l'oxygène consommé en une heure par 1 kilogramme de l'animal.	0,633
Rapport entre le poids de l'oxygène exhalé et celui de l'oxygène consommé................. 0,0876	
Volume de l'hydrogène protocarboné exhalé.......	lit 21,923
Volume de l'hydrogène protocarboné exhalé par heure.	2,033

Expérience n° 4.

Une brebis C (la même que dans l'expérience précédente) est placée dans l'appareil le 15 novembre 1862.

Son poids est de 70 kilogrammes.

La brebis avait reçu sa ration ordinaire dès 6 heures du matin, et l'on avait bien recommandé qu'elle ne fût pas plus copieuse que les autres jours. L'animal se trouvait donc dans des conditions normales.

L'expérience a duré dix heures trois minutes.

Le gaz a été maintenu dans les mêmes conditions de pression au commencement et à la fin de l'expérience.

Température constante de 18 degrés.

Au moment où l'on ouvre la porte de l'appareil, la brebis est sur ses jambes et paraît très-bien portante; elle s'élance pour sortir, et regagne la bergerie, où elle cherche instinctivement à manger.

L'air de l'appareil n'a aucune odeur fétide; c'est l'air d'une bergerie.

L'animal a fait des excréments solides et liquides, mais il n'a pas eu d'indigestion, comme dans l'expérience précédente.

Son régime avant l'expérience se composait de pulpes de betteraves et de paille; on n'a mis aucun aliment dans l'appareil.

Le lendemain de l'expérience, à 10 heures du matin, la brebis, en très-bon état, pesait 71 kilogrammes.

Composition du gaz au commencement de l'expérience.

	I.	II.	Moyenne.
Acide carbonique......	0,83	0,91	0,87
Oxygène.............	19,24	19,57	19,40
Azote...............	79,93	79,52	79,73
	100,00	100,00	100,00

Composition du gaz à la fin de l'expérience.

	I.	II.	Moyenne.
Acide carbonique.......	0,83	0,84	0,83
Oxygène.............	15,84	15,51	15,67
Hydrogène protocarboné.	3,13	3,28	3,21
Azote...............	80,20	80,37	80,29
	100,00	100,00	100,00

Au commencement de l'expérience l'animal se trouve dans une atmosphère ainsi composée :

	lit		gr
Acide carbonique.......	4,130	pesant	8,169
Oxygène.............	92,098	»	131,700
Azote...............	378,504	»	475,401
	474,732		

A la fin de l'expérience l'atmosphère est ainsi composée :

	lit		gr
Acide carbonique.......	3,942	pesant	7,796
Oxygène..............	74,390	»	106,378
Hydrogène protocarboné.	15,238	»	10,938
Azote................	381,162	»	478,739
	474,732		

Poids de l'oxygène consommé (en acide carbonique seulement)................................	gr 326,494
Poids de l'acide carbonique produit...............	448,929
Poids du carbone brûlé par heure................	12,180
Poids de l'azote exhalé pendant l'expérience.......	3,338
Poids de l'azote exhalé en vingt-quatre heures......	7,968
Poids de l'oxygène consommé par heure..........	32,484
Poids de l'oxygène consommé en une heure par 1 kilogramme de l'animal.......................	0,464
Rapport entre le poids de l'azote exhalé et celui de l'oxygène consommé............ ... 0,0102	
Volume de l'hydrogène protocarboné exhalé.......	lit 15,238
Volume de l'hydrogène protocarboné exhalé par heure.	1,516

Expérience n° 5.

La même brebis C est placée dans l'appareil le 24 novembre 1862.

Son poids est de 70 kilogrammes.

Elle ne reçoit pas de nourriture pendant l'expérience.

L'expérience a duré treize heures cinquante-six minutes.

Le gaz a été maintenu dans les mêmes conditions de pression au commencement et à la fin de l'expérience.

Température constante de 16 degrés.

Une légère fuite découverte dans le vase qui suit immédiatement le compteur ne permet pas d'admettre comme exact le volume total d'oxygène consommé et d'en tenir compte dans le calcul. Les autres données de l'expérience

ne peuvent être d'ailleurs affectées par cette circonstance.

Composition du gaz au commencement de l'expérience.

	I.	II.	Moyenne.
Acide carbonique......	0,83	0,93	0,86
Oxygène............	19,65	19,39	19,52
Azote..............	79,52	79,68	79,62
	100,00	100,00	100,00

Composition du gaz à la fin de l'expérience, une seule analyse.

Acide carbonique..........	0,62
Oxygène..................	16,23
Hydrogène protocarboné....	2,27
Azote....................	80,88
	100,00

Au commencement de l'expérience l'animal se trouve dans une atmosphère ainsi composée :

	lit		gr
Acide carbonique........	4,082	pesant	8,074
Oxygène..............	92,646	»	132,483
Azote................	377,892	»	474,632
	474,620		

A la fin de l'expérience l'atmosphère est ainsi composée :

	lit		gr
Acide carbonique.......	2,943	pesant	5,821
Oxygène..............	77,031	»	110,154
Hydrogène protocarboné.	10,774	»	7,734
Azote...............	383,874	»	482,146
	474,622		

	gr
Poids de l'oxygène consommé (en acide carbonique).	365,615
Poids de l'acide carbonique produit..............	502,721
Poids du carbone brûlé par heure................	9,840
Poids de l'azote exhalé pendant l'expérience........	7,514

Poids de l'azote exhalé en vingt-quatre heures.	gr 13,036
Poids de l'oxygène consommé par heure (en acide carbonique)................................	26,220
Poids de l'oxygène consommé (en acide carbonique) en une heure par 1 kilogramme de l'animal......	0,375
Rapport entre le poids de l'azote exhalé et celui de l'oxygène consommé (en ac. carbonique). 0,0205	
Volume de l'hydrogène protocarboné exhalé.	lit 10,774
Volume de l'hydrogène protocarboné exhalé par heure.	0,773

Expérience n° 6.

Un veau breton mâle, âgé de cinq mois environ, est placé dans l'appareil le 18 décembre 1862.

Son poids est de 62 kilogrammes.

L'animal était au pâturage.

On ne lui donne pas de nourriture dans l'appareil.

L'expérience a duré treize heures huit minutes.

Le gaz a été maintenu dans les mêmes conditions de pression au commencement et à la fin de l'expérience.

Température constante de 16 degrés.

L'animal sort en bon état de l'appareil, et se met à manger en rentrant à l'étable.

Composition du gaz au commencement de l'expérience.

	I.	II.	Moyenne.
Acide carbonique......	0,67	0,71	0,69
Oxygène.............	19,84	20,01	19,92
Azote.	79,49	79,28	79,39
	100,00	100,00	100,00

Composition du gaz à la fin de l'expérience.

	I.	II.	III.	Moyenne.
Acide carbonique......	0,76	0,88	0,83	0,82
Oxygène.............	16,33	16,22	16,33	16,29
Hydrogène protocarboné	2,97	2,92	2,94	2,94
Azote.	79,94	79,98	79,90	79,95
	100,00	100,00	100,00	100,00

Au commencement de l'expérience l'animal se trouve dans une atmosphère ainsi composée :

	lit		gr
Acide carbonique.......	3,409	pesant	6,743
Oxygène..............	98,422	»	140,743
Azote................	392,257	»	492,674
	494,088		

A la fin de l'expérience l'atmosphère est ainsi composée :

	lit		gr
Acide carbonique.......	4,051	pesant	8,012
Oxygène..............	80,487	»	115,096
Hydrogène protocarboné.	14,526	»	10,427
Azote................	395,024	»	496,150
	494,088		

Le volume de l'oxygène fourni pendant l'expérience, ramené à l'état sec à 0 degré et à 760 millimètres, était de 285^{lit},253, pesant 407^{gr},912.

	gr
Poids de l'oxygène consommé.................	433,559
Poids de l'acide carbonique produit..............	513,453
Poids de l'oxygène contenu dans l'acide carbonique.	373,420
Poids du carbone brûlé par heure................	10,668
Poids de l'azote exhalé pendant l'expérience.......	3,576
Poids de l'azote exhalé par vingt-quatre heures.....	6,535
Poids de l'oxygène consommé par heure...........	33,012
Poids de l'oxygène consommé en une heure par 1 kilogramme de l'animal......................	0,533
Rapport entre le poids de l'azote exhalé et celui de l'oxygène consommé............. .. 0,0081	
	lit
Volume de l'hydrogène protocarboné exhalé.......	14,526
Hydrogène protocarboné exhalé par heure.........	1,106

Pour 100 d'oxygène consommé, en poids :

86,13 ont été employés à faire de l'acide carbonique.
13,87 ont été employés autrement.

100,00

Expérience n° 7.

Un veau mâle, âgé de neuf mois, est placé dans l'appareil le 20 décembre 1862.

Son poids est de 115 kilogrammes.

L'animal était au pâturage.

On ne lui donne pas de nourriture dans l'appareil.

L'expérience a duré onze heures vingt-deux minutes.

Le gaz a été maintenu dans les mêmes conditions de pression au commencement et à la fin de l'expérience.

Température constante de 16 degrés.

L'animal sort de l'appareil en très-bon état.

Composition du gaz au commencement de l'expérience.

	I.	II.	Moyenne.
Acide carbonique	1,15	1,21	1,18
Oxygène	20,70	20,79	20,74
Azote	78,15	78,00	78,08
	100,00	100,00	100,00

Composition du gaz à la fin de l'expérience.

	I.	II.	III.	Moyenne.
Acide carbonique	1,22	1,35	1,45	1,34
Oxygène	16,28	15,92	16,02 (1)	16,07
Hydrogène protocarboné	3,75	3,85	3,80	3,80
Azote	78,75	78,88	78,73	78,79
	100,00	100,00	100,00	100,00

Au commencement de l'expérience l'animal se trouve dans une atmosphère ainsi composée :

	lit		gr
Acide carbonique	5,096	pesant	10,080
Oxygène	89,582	»	128,102
Azote	337,249	»	423,585
	431,927		

(1) L'oxygène a été dosé directement par le phosphore.

A la fin de l'expérience l'atmosphère est ainsi composée :

	lit		gr
Acide carbonique........	5,788	pesant	11,449
Oxygène..	69,411	»	99,258
Hydrogène protocarboné.	16,413	»	11,782
Azote................	340,316	»	427,433
	431,928		

Le volume de l'oxygène fourni pendant l'expérience, ramené à l'état sec à 0 degré et à 760 millimètres, était de 420^{lit},174, pesant 600^{gr},848.

	gr
Poids de l'oxygène consommé..................	629,692
Poids de l'acide carbonique produit.	747,162
Poids de l'oxygène contenu dans l'acide carbonique..	543,390
Poids du carbone brûlé par heure.................	17,928
Poids de l'azote exhalé pendant l'expérience.......	3,848
Poids de l'azote exhalé en vingt-quatre heures......	6,517
Poids de l'oxygène consommé par heure...........	55,380
Poids de l'oxygène consommé en une heure par 1 kilogramme de l'animal.	0,481
Rapport entre le poids de l'azote exhalé et celui de l'oxygène consommé. 0,0061	
	lit
Volume de l'hydrogène protocarboné exhalé........	16,413
Volume de l'hydrogène protocarboné exhalé par heure.	1,444

Pour 100 d'oxygène consommé, en poids :

86,29 ont été employés à faire de l'acide carbonique.
13,71 ont été employés autrement.
100,00

Expérience n° 8.

Un veau mâle (le même que pour l'expérience précédente) est placé dans l'appareil le 27 décembre 1862.

Son poids est de 115 kilogrammes.

L'animal était au pâturage.

Il ne reçoit pas de nourriture dans l'appareil.

L'expérience a duré quatorze heures trente-sept minutes.

Excès de pression au commencement de l'expérience + $0^{mm},3$.

Température constante, 16 degrés.

L'animal sort de l'appareil en très-bon état.

Composition du gaz au commencement de l'expérience.

	I.	II.	Moyenne.
Acide carbonique	1,24	1,29	1,27
Oxygène	18,98	19,05	19,01
Azote	79,78	79,66	79,72
	100,00	100,00	100,00

Composition du gaz à la fin de l'expérience.

	I.	II.	Moyenne.
Acide carbonique......	1,31	1,34	1,32
Oxygène.............	13,71	13,44	13,57
Hydrogène protocarboné.	4,58	4,58	4,58
Azote	80,40	80,64	80,53
	100,00	100,00	100,00

Au commencement de l'expérience l'animal se trouve dans une atmosphère ainsi composée :

	lit		gr
Acide carbonique......	5,653	pesant	11,182
Oxygène.............	84,627	»	121,017
Azote	354,890	»	445,742
	445,170		

A la fin de l'expérience l'atmosphère est ainsi composée :

	lit		gr
Acide carbonique.......	5,874	pesant	11,619
Oxygène..............	60,386	»	86,352
Hydrogène protocarboné.	20,381	»	14,630
Azote	358,353	»	450,091
	444,994		

Le volume de l'oxygène fourni pendant l'expérience, ramené à l'état sec à 0 degré et à 760 millimètres, était de 478^{lit},778, pesant 684^{gr},652.

	gr
Poids de l'oxygène consommé....................	719,317
Poids de l'acide carbonique produit...............	859,458
Poids de l'oxygène contenu dans l'acide carbonique.	625,060
Poids du carbone brûlé par heure.................	16,038
Poids de l'azote exhalé pendant l'expérience........	4,349
Poids de l'azote exhalé en vingt-quatre heures......	7,141
Poids de l'oxygène consommé par heure...........	49,218
Poids de l'oxygène consommé en une heure par 1 kilogramme de l'animal....................	0,428
Rapport entre le poids de l'azote exhalé et celui de l'oxygène consommé 0,0060	
	lit
Volume de l'hydrogène protocarboné exhalé.........	20,381
Volume de l'hydrogène protocarboné exhalé par heure..................................	1,394

Pour 100 d'oxygène consommé, en poids :

86,89 ont été employés à faire de l'acide carbonique.
13,11 ont été employés autrement.

100,00

Expérience n° 9.

Un gros verrat (race New-Leicester) âgé de deux ans est placé dans l'appareil le 30 décembre 1862.

Son poids est de 135 kilogrammes,

Pendant l'expérience il a consommé 2^{kil},450 de betteraves.

L'expérience a duré treize heures vingt-neuf minutes.

Le gaz a été maintenu dans les mêmes conditions de pression au commencement et à la fin de l'expérience.

Température constante de 16 degrés.

A la fin de l'expérience on trouve l'animal couché très-tranquille et en très-bon état, peu désireux de quitter le lieu qu'il occupe.

Composition du gaz au moment de l'expérience.

	I.	II.	Moyenne.
Acide carbonique......	2,32	2,41	2,36
Oxygène.............	18,33	18,32	18,32
Azote...............	79,35	79,27	79,32
	100,00	100,00	100,00

Composition du gaz à la fin de l'expérience.

	I.	II.	Moyenne.
Acide carbonique......	0,96	1,05	1,00
Oxygène.............	17,44	17,44	17,44
Hydrogène libre.......	2,04	2,08	2,06
Azote...............	79,56	79,43	79,50
	100,00	100,00	100,00

Au commencement de l'expérience l'animal se trouve dans une atmosphère ainsi composée :

	lit		gr
Acide carbonique.......	9,701	pesant	19,189
Oxygène..............	75,307	»	107,689
Azote................	326,057	»	409,527
	411,065		

A la fin de l'expérience l'atmosphère est ainsi composée :

	lit		gr
Acide carbonique.......	4,110	pesant	8,129
Oxygène..............	71,690	»	102,517
Hydrogène libre........	8,467	»	6,078
Azote................	326,797	»	410,457
	411,064		

Le volume de l'oxygène fourni pendant l'expérience, ramené à l'état sec à 0 degré et à 760 millimètres, était de $494^{lit},296$, pesant $706^{gr},843$.

	gr
Poids de l'oxygène consommé	712,015
Poids de l'acide carbonique produit..............	806,416
Poids de l'oxygène contenu dans l'acide carbonique..	586,484
Poids du carbone brûlé par heure................	16,308
Poids de l'azote exhalé pendant l'expérience........	0,930
Poids de l'azote exhalé en vingt-quatre heures......	1,655
Poids de l'oxygène consommé par heure...........	52,806
Poids de l'oxygène consommé en une heure par 1 kilogramme de l'animal	0,391
Rapport entre le poids de l'azote exhalé et celui de l'oxygène consommé.................... 0,0013	
	lit
Volume de l'hydrogène libre exhalé	8,467
Volume de l'hydrogène libre exhalé par heure.	0,628

Pour 100 d'oxygène consommé, en poids :

82,37 ont été employés à faire de l'acide carbonique.
17,63 ont été employés autrement.
100,00

Expérience n° 10.

Une grosse truie âgée de deux ans est placée dans l'appareil le 2 janvier 1863.

Son poids est de 105 kilogrammes.

Pendant l'expérience elle a consommé 3 kilogrammes de betteraves.

L'expérience a duré treize heures vingt-neuf minutes.

Le gaz a été maintenu dans les mêmes conditions de pression au commencement et à la fin de l'expérience.

Température constante de 17°,9.

L'animal sort de l'appareil en très-bon état.

Composition du gaz au commencement de l'expérience.

	I.	II.	Moyenne.
Acide carbonique......	2,47	2,33	2,40
Oxygène...............	17,71	17,63	17,67
Azote.................	79,82	80,04	79,93
	100,00	100,00	100,00

Composition du gaz à la fin de l'expérience.

	I.	II.	Moyenne.
Acide carbonique......	1,23	1,23	1,23
Oxygène.............	18,55	18,49	18,52
Hydrogène protocarboné.	0,31	0,29	0,30
Azote...............	79,91	79,99	79,95
	100,00	100,00	100,00

Au commencement de l'expérience l'animal se trouve dans une atmosphère ainsi composée :

	lit		gr
Acide carbonique......	10,445	pesant	20,660
Oxygène.............	76,905	»	109,974
Azote...............	347,878	»	436,935
	435,228		

A la fin de l'expérience l'atmosphère est ainsi composée :

	lit		gr
Acide carbonique......	5,353	pesaut	10,588
Oxygène.............	80,604	»	115,264
Hydrogène protocarboné.	1,306	»	0,937
Azote...............	347,965	»	437,044
	435,228		

Le volume de l'oxygène fourni pendant l'expérience, ramené à l'état sec à 0 degré et à 760 millimètres, était de 559^{lit},811, pesant 800^{gr},529.

	gr
Poids de l'oxygène consommé....................	795,239
Poids de l'acide carbonique produit..............	935,184
Poids de l'oxygène contenu dans l'acide carbonique..	680,132
Poids du carbone brûlé par heure................	18,918
Poids de l'azote exhalé pendant l'expérience.......	0,109
Poids de l'azote exhalé en vingt-quatre heures.....	0,194
Poids de l'oxygène consommé par heure...........	58,980
Poids de l'oxygène consommé en une heure par 1 kilogramme de l'animal........................	0,561

Rapport entre le poids de l'azote exhalé et celui de l'oxygène consommé 0,00024	
	lit
Volume de l'hydrogène protocarboné exhalé........	1,306
Volume de l'hydrogène protocarboné exhalé par heure.	0,097

Pour 100 d'oxygène consommé, en poids :

85,54 ont été employés pour faire de l'acide carbonique.
14,46 ont été employés autrement.
100,00

Expérience n° 11.

Un verrat âgé de huit mois est placé dans l'appareil le 11 décembre 1862.

Son poids est de 77 kilogrammes.

Il a consommé pendant l'expérience $2^{kil},770$ de betteraves.

L'expérience a duré treize heures vingt-trois minutes.

Le gaz a été maintenu dans les mêmes conditions de pression au commencement et à la fin de l'expérience.

Température constante de 16 degrés.

L'animal sort de l'appareil dans les meilleures conditions de santé.

Composition du gaz au commencement de l'expérience.

	I.	II.	Moyenne.
Acide carbonique......	1,77	1,69	1,73
Oxygène.............	19,27	19,39	19,33
Azote...............	78,96	78,92	78,94
	100,00	100,00	100,00

Composition du gaz à la fin de l'expérience.

	I.	II.	III.	Moyenne.
Acide carbonique..	1,20	1,02	1,22	1,15
Oxygène.........	19,26	19,32	19,17 (1)	19,28
Hydrogène libre...	0,52	0,49	0,51	0,51
Id. protocarboné..	0,37	0,40	0,38	0,38
Azote...........	78,65	78,77	78,72	78,68
	100,00	100,00	100,00	100,00

(1) L'oxygène a été dosé directement par le phosphore.

Au commencement de l'expérience l'animal se trouve dans une atmosphère ainsi composée :

	lit		gr
Acide carbonique	8,197	pesant	16,213
Oxygène...............	91,593	»	130,977
Azote.................	374,050	»	469,806
	473,840		

A la fin de l'expérience l'atmosphère est ainsi composée :

	lit		gr
Acide carbonique.....	5,449	pesant	10,778
Oxygène......	91,356	»	130,639
Hydrogène libre.......	2,416	»	0,216
Hydrogène protocarboné.	1,800	»	1,292
Azote	372,819	»	468,260
	473,840		

Le volume de l'oxygène fourni, ramené à l'état sec à 0 degré et 760 millimètres, était de 337^{lit},769, pesant 483^{gr},009.

	gr
Poids de l'oxygène consommé..................	483,347
Poids de l'acide carbonique produit..............	700,453
Poids de l'oxygène contenu dans l'acide carbonique.	509,420
Poids du carbone brûlé par heure................	14,268
Poids de l'azote exhalé pendant l'expérience.......	00,000
Poids de l'azote exhalé en vingt-quatre heures......	00,000
Poids de l'oxygène consommé par heure...........	36,115
Poids de l'oxygène consommé en une heure par 1 kilogramme de l'animal....................	lit 0,469
Hydrogène libre exhalé pendant l'expérience	2,416
Hydrogène protocarboné exhalé pendant l'expérience.	1,800
Hydrogène protocarboné exhalé par heure........	0,134

Expérience n° 12.

Quatre oies sont placées dans l'appareil le 5 janvier 1863.

Le poids pour les quatre est de 18^{kil}, 400.

Elles ne prennent pas de nourriture pendant l'expérience.

L'expérience a duré vingt-cinq heures deux minutes.

Le gaz a été maintenu dans les mêmes conditions de pression au commencement et à la fin de l'expérience.

Température constante de 16 degrés.

Les animaux sont sortis en très-bon état

Composition du gaz au commencement de l'expérience.

	I.	II.	Moyenne.
Acide carbonique......	0,31	0,32	0,32
Oxygène.............	20,66	20,72	20,69
Azote...............	79,03	78,96	78,99
	100,00	100,00	100,00

Composition du gaz à la fin de l'expérience.

	I.	II.	Moyenne.
Acide carbonique......	0,33	0,32	0,32
Oxygène.............	20,33	20,42	20,37
Azote...............	79,34	79,26	79,31
	100,00	100,00	100,00

Au commencement de l'expérience les animaux étaient dans une atmosphère ainsi composée :

	lit		gr
Acide carbonique......	1,651	pesant	3,265
Oxygène.............	106,765	»	152,674
Azote...............	407,607	»	511,954
	516,023		

A la fin de l'expérience l'atmosphère est ainsi composée :

	lit		gr
Acide carbonique......	1,651	pesant	3,266
Oxygène.............	105,113	»	150,311
Azote...............	409,258	»	514,028
	516,022		

Le volume d'oxygène fourni pendant l'expérience, a-

mené à l'état sec à 0 degré et à 760 millimètres, était de 216^lit^,747, pesant 309^gr^,948.

	gr
Poids de l'oxygène consommé.	312,311
Poids de l'acide carbonique produit.	298,948
Poids de l'oxygène contenu dans l'acide carbonique. .	217,417
Poids du carbone brûlé par heure.	3,257
Poids de l'azote exhalé pendant l'expérience.	2,074
Poids de l'azote exhalé en vingt-quatre heures.	1,988
Poids de l'oxygène consommé par heure.	12,473
Poids de l'oxygène consommé en une heure par 1 kilogramme des animaux.	0,677
Rapport entre le poids de l'azote exhalé et celui de l'oxygène consommé. 0,0066	

Pas d'hydrogène protocarboné exhalé.

Pour 100 d'oxygène consommé, en poids :

69,61 ont été employés à faire de l'acide carbonique.
30,39 ont été employés autrement.

100,00

Expérience n° 13.

Deux dindons adultes sont placés dans l'appareil le 13 décembre 1862.

Leur poids est ensemble de $12^{kil},250$.

On ne leur donne pas de nourriture.

L'expérience a duré dix-huit heures vingt-deux minutes.

Le gaz a été maintenu dans les mêmes conditions de pression, au commencement et à la fin de l'expérience.

Température constante de 16 degrés.

Les animaux sont sortis dans les meilleures conditions.

Composition du gaz au commencement de l'expérience.

	I.	II.	Moyenne.
Acide carbonique.	0,25	0,23	0,24
Oxygène.	20,55	20,56	20,56
Azote.	79,20	79,21	79,20
	100,00	100,00	100,00

Composition du gaz à la fin de l'expérience.

	I.	II.	Moyenne.
Acide carbonique	0,20	0,21	0,21
Oxygène	20,37	20,40	20,38
Azote	79,43	79,39	79,41
	100,00	100,00	100,00

Au commencement de l'expérience les animaux se trouvent dans une atmosphère ainsi composée :

	lit		gr
Acide carbonique	1,291	pesant	2,554
Oxygène	110,608	»	158,169
Azote	426,078	»	535,154
	537,977		

A la fin de l'expérience l'atmosphère est ainsi composée :

	lit		gr
Acide carbonique	1,129	pesant	2,233
Oxygène	109,639	»	156,784
Azote	427,208	»	536,573
	537,976		

Le volume de l'oxygène fourni, ramené à l'état sec à 0 degré et à 760 millimètres, était de 115lit,133 pesant 164gr,640.

	gr
Poids de l'oxygène consommé	166,025
Poids de l'acide carbonique produit	177,915
Poids de l'oxygène contenu dans l'acide carbonique..	129,293
Poids du carbone brûlé par heure................	2,641
Poids de l'azote exhalé pendant l'expérience........	1,419
Poids de l'azote exhalé en vingt-quatre heures......	1,854
Poids de l'oxygène consommé par heure..........	9,000
Poids de l'oxygène consommé en une heure par 1 kilogramme des animaux	0,702
Rapport entre le poids de l'azote exhalé et celui de l'oxygène consommé............... 0,0085	

Pour 100 d'oxygène consommé, en poids :

77,71 ont été employés à faire de l'acide carbonique.
22,29 ont été employés autrement.

100,00

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Moutons. (Expériences nos 1, 2, 3, 4 et 5.)

La presque totalité de l'oxygène disparu se retrouve dans l'acide carbonique produit; l'exhalation d'azote est très-manifeste, mais on remarque en outre un dégagement d'hydrogène protocarboné beaucoup plus considérable, qui s'élève à 18lit,8 dans la première expérience, et à 13lit,4 dans la seconde.

Les trois expériences qui suivent ont été faites sur une même brebis C. Dans la première de ces expériences (n° 3 *de la série*), cette brebis avait été gavée d'aliments en dehors de son régime habituel, qui se composait, comme celui des autres moutons, de pulpes de betteraves et de paille. Peu d'heures avant son entrée dans l'appareil, le berger lui avait donné une copieuse ration de son mélangé avec de l'avoine. La bête a éprouvé une indigestion, et à la fin de l'expérience, qui a duré quatorze heures douze minutes, on la retire de l'appareil dans les plus mauvaises conditions ; elle ne peut se tenir sur ses jambes, elle laisse tomber sa tête, son ventre est *météorisé*.

Le trouble subi par l'animal se montre nettement dans les produits de la respiration. La proportion d'azote exhalé s'élève à 41gr,880 : cette proportion est quatorze fois plus considérable que pour un animal dans les conditions normales. L'hydrogène protocarboné produit est de 22 litres; tout l'oxygène consommé se retrouve dans l'acide carbonique.

Les deux expériences nos 4 et 5, faites à quelques jours d'intervalle sur cette même brebis C parfaitement rétablie,

et se trouvant d'ailleurs dans les conditions normales de régime, montrent que les produits de la respiration reviennent aussi aux conditions normales. On retrouve pour l'azote exhalé et pour l'hydrogène protocarboné produit, des proportions qui se rapprochent de celles obtenues dans les précédentes expériences sur la brebis A et sur le mouton B.

Veaux. (Expériences n[os] 6, 7 et 8.)

Les expériences faites sur les veaux montrent que, chez ces ruminants, le phénomène de la respiration s'accomplit, comme chez les moutons, avec une exhalation d'azote et une production considérable d'hydrogène protocarboné. Dans l'expérience n° 8, un veau de neuf mois a exhalé 20 litres de ce gaz en quatorze heures trente-sept minutes. Le rapport entre le poids de l'oxygène contenu dans l'acide carbonique et le poids de l'oxygène consommé reste constant dans les trois expériences : pour 100 d'oxygène consommé, en poids, on en retrouve en moyenne 86,44 dans l'acide carbonique.

La proportion d'oxygène fixé est plus considérable que chez les moutons.

La production de l'hydrogène protocarboné pendant la respiration des ruminants est un fait général qui me paraît lié d'une manière absolue au phénomène de la digestion. Ce gaz doit prendre naissance au sein des masses alimentaires, de nature végétale, qui sont en voie de fermentation et d'élaboration dans le premier estomac. J'ajouterai, à l'appui de cette pensée, que j'ai eu l'occasion de retrouver l'hydrogène protocarboné, en proportions considérables, dans l'estomac des ruminants qui succombent à la suite de l'indigestion gazeuse connue sous le nom de *météorisation*.

Nos anciennes expériences n'ont pas porté sur des ruminants, mais nous avons étudié la respiration des lapins,

dont l'alimentation était peu différente. Nous avons reconnu également pour ces animaux une exhalation d'azote; la proportion de ce gaz rapportée au poids de l'oxygène consommé était en moyenne de 0,0041. Le rapport entre le poids de l'oxygène contenu dans l'acide carbonique et le poids de l'oxygène consommé était de 0,92 en moyenne. Enfin, on a trouvé constamment une exhalation notable d'hydrogène protocarboné. On voit que la respiration des rongeurs diffère peu de celle des ruminants. Ces résultats confirment la conclusion que nous avons tirée de nos premières recherches, savoir que les produits de la respiration dépendent bien plus de la nature des aliments que de l'espèce animale.

Cette grande similitude dans la respiration d'animaux d'espèces diverses, soumis à une alimentation semblable, mais de poids très-différents, donne à penser que la respiration des grands animaux adultes, chevaux et bœufs, doit se rapprocher beaucoup de celle des moutons et des veaux.

Espèce porcine. (Expériences n°s 9, 10 et 11.)

Chez les animaux de l'espèce porcine, les produits de la respiration deviennent très-différents, on trouve peu ou point d'azote exhalé; le verrat de huit mois, expérience n° 11, en a même absorbé 1^{lit},5. La quantité d'hydrogène protocarboné produit devient presque nulle, tandis que l'on trouve dans l'une des expériences (n° 9, gros verrat de deux ans), 8 litres d'hydrogène libre, sans mélange de gaz carboné. Nos méthodes d'analyses eudiométriques ne peuvent laisser aucun doute sur l'exactitude de ces résultats.

Pour 100 d'oxygène consommé, en poids, on en retrouve 82 et 86 dans l'acide carbonique produit. Cependant, dans l'expérience n° 11, faite sur le jeune verrat, il y a eu exhalation d'acide carbonique. Le poids de l'oxygène consommé étant de 483 grammes, on en retrouve 509 dans l'acide carbonique. C'est là un fait que nous avions eu plusieurs

fois l'occasion de signaler dans nos premières expériences, surtout sur des animaux nourris avec des grains.

On voit que dans les produits de leur respiration, les animaux de l'espèce porcine n'offrent pas cette régularité, cette précision que présentent les moutons ou les veaux; mais il faut bien remarquer que, tandis que les ruminants ont un régime exclusivement composé de matières végétales, les animaux de l'espèce porcine deviennent indistinctement carnivores ou herbivores.

Les trois animaux soumis aux expériences étaient en liberté dans la cour de la ferme; ils pâturaient de l'herbe dans la journée, et recevaient le soir une ration de son, avec du lait caillé.

Volailles, oies et dindons. (Expériences n°s 12 et 13.)

L'expérience faite sur les dindons confirme les résultats que nous avions obtenus avec les poules : il y a eu exhalation d'azote. Le rapport entre le poids de l'azote exhalé et celui de l'oxygène consommé est 0,0085 pour les dindons; nous avions trouvé en moyenne 0,0075 pour ce même rapport avec des poules nourries au grain. Pour 100 d'oxygène consommé, en poids, on retrouve 77,7 d'oxygène dans l'acide carbonique; pour les poules, cette proportion s'élevait à 92,7.

Avec les oies, il y a eu également exhalation d'azote. Dans ces deux expériences, l'hydrogène libre et l'hydrogène protocarboné ont complétement disparu.

Les résultats de ces expériences trouveront des applications utiles dans la pratique agricole, j'en citerai un exemple. J'ai cherché à établir ce que deviendrait, au bout d'un certain nombre d'heures, l'air d'une bergerie composée de cinquante moutons d'un poids moyen de 70 kilogrammes, en admettant qu'il n'y eût aucune ventilation. Je suppose à cette bergerie 7 mètres de côté sur 3 mètres

de hauteur. Ce sont des dimensions que l'on retrouve souvent dans les anciens bâtiments de nos fermes.

Déduction faite du volume déplacé par les cinquante bêtes, la bergerie renferme $133^{mc},5$ d'air. Chaque mouton a donc à sa disposition $2^{mc},670$ d'air.

Partant des données fournies par mon expérience, on trouve qu'en une heure douze minutes l'air de cette bergerie contiendrait déjà un centième d'acide carbonique, soit dix centièmes en douze heures. En vingt-cinq heures, l'oxygène serait tout entier transformé en acide carbonique; l'air contiendrait deux millièmes d'azote exhalé et douze millièmes d'hydrogène protocarboné.

Or, pendant les longues nuits d'hiver, les animaux sont généralement entassés dans des bergeries qui n'ont aucun moyen de ventilation, et d'ailleurs, pour le plus grand bien de ces mêmes animaux, les bergers calfeutrent soigneusement toutes les ouvertures.

L'air que respirent les pauvres bêtes placées dans de semblables conditions doit facilement contenir des proportions considérables d'acide carbonique.

On voit donc combien, dans les bergeries et les étables, il est nécessaire d'établir un système permanent de ventilation.

SUR QUELQUES FAITS RELATIFS A L'ANALYSE SPECTRALE;

PAR M. ALEXANDRE MITSCHERLICH.

Examinant un jour à l'appareil spectral une substance contenant de la baryte, je remarquai deux raies brillantes vertes qui, jointes à l'absence de toute autre raie, pouvaient faire croire à l'existence d'un nouveau métal.

Des observations plus attentives m'ont fait voir qu'en soumettant à l'analyse spectrale une solution de chlorure

de baryum additionnée de sel ammoniac, on observe deux raies, tantôt isolément, tantôt accompagnées des autres raies du baryum.

J'eus l'explication de ces phénomènes par une expérience que je ferai connaître après que j'aurai donné la description de l'appareil qui m'a servi dans le cours de ces recherches.

Un inconvénient de la méthode actuelle d'analyse spectrale consiste dans l'impossibilité où l'on se trouve d'obtenir une flamme d'une intensité lumineuse constante. Les substances introduites dans la flamme à l'aide d'un fil de platine ne donnent qu'une lumière fugitive et peu intense; les résultats ne sont guère meilleurs lorsque l'on porte dans la flamme un charbon imprégné de la substance à analyser. Pour obtenir une lumière intense, constante pendant plusieurs heures, j'adoptai la disposition suivante.

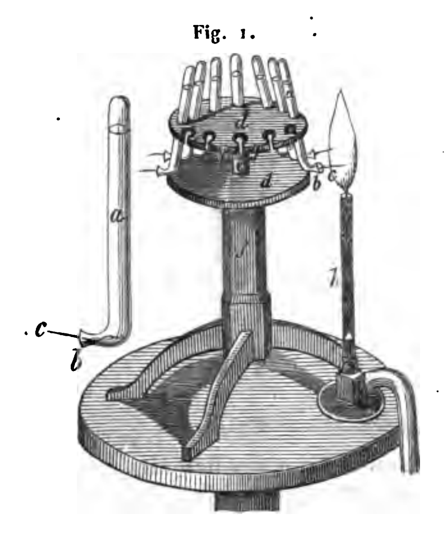
La solution de la substance à analyser se place dans des tubes *a* (*fig.* 1, p. 171) fermés à leur partie supérieure, tandis que la partie inférieure *b* est effilée et recourbée à peu près à angle droit; on fixe solidement dans cette pointe un faisceau serré de fils de platine très-fins *c*. Grâce à la capillarité du faisceau, le liquide qui s'évapore à son extrémité est continuellement renouvelé.

On dispose une série de ces tubes sur un support circulaire, mobile autour de son axe vertical, de manière à pouvoir porter successivement dans la flamme les extrémités des faisceaux des différents tubes, sans changer l'appareil de place. La flamme que j'emploie est celle d'une lampe ordinaire de Bunsen.

Lorsque l'on porte dans la flamme le faisceau de fils d'un de ces tubes rempli du sel à examiner, il se trouve bientôt obstrué par le sel, et le reste du liquide n'a plus accès à la flamme; pour parer à cet inconvénient et maintenir l'action de la capillarité, j'ajoute de l'acétate d'ammoniaque à la solution. Ce dernier sel augmente l'intensité de la

flamme et détermine par sa combustion une projection continuelle de la substance à étudier; il en résulte une

Fig. 1.



lumière à la fois intense et très-constante. Les proportions qui m'ont toujours paru les plus avantageuses pour obtenir le spectre d'un métal sont 20 parties d'une solution d'acétate d'ammoniaque à 15 pour 100, et 1 partie de la solution concentrée du sel que l'on examine. Il faut aussi avoir soin de disposer le faisceau de fils de platine de manière que l'écoulement du liquide du tube ne soit ni trop lent ni trop rapide. Quand cet appareil n'est pas en activité, il est bon de le recouvrir d'une cloche pour empêcher l'évaporation de la solution. Les dimensions de mes tubes me permettent d'obtenir une flamme très-brillante, constante pendant deux heures.

Lorsqu'on veut comparer deux spectres peu compliqués, on porte dans une même flamme les extrémités des tubes contenant les solutions à examiner. Si les spectres sont compliqués, ou si d'autres circonstances s'opposent à ce que l'on porte plusieurs substances dans une même flamme,

on dispose, en arrière de la fente de l'appareil spectral, deux flammes placées à la suite l'une de l'autre; un écran

Fig. 2.



d'une forme particulière *ab* (*fig.* 2), permet de réduire à la moitié de sa hauteur l'une des flammes, pour laisser arriver sur la fente la lumière de la partie supérieure de la seconde flamme, par-dessus *b*.

L'appareil, outre l'avantage résultant de la constance et de l'éclat de la lumière, présente celui de pouvoir opérer à tout moment et sans préparation avec telle flamme que l'on veut.

Si l'on place dans un tube une solution d'acétate de baryte additionné d'acétate d'ammoniaque, ce mélange donne le spectre du baryum avec une grande netteté; si l'on plonge alors dans la même flamme, et au-dessus du tube précédent, l'extrémité d'un tube contenant de l'acide chlorhydrique, on voit aussitot disparaître le spectre du baryum et apparaître les deux raies vertes citées plus haut, et représentées *Pl. VII*.

On obtient plus facilement ce dernier spectre en plaçant dans un même tube un mélange de 1 partie d'une solution concentrée de chlorure de baryum, de 20 parties d'une solution de sel ammoniac, et de 20 parties d'acide chlorhydrique à 20 pour 100.

Si au lieu de chlorure de baryum on opère avec les chlorures de strontium ou de calcium, on obtient les deux premiers spectres de la *Pl. VII*, très-différents des spectres des métaux libres correspondants, mais qui en contiennent néanmoins presque toujours quelques raies caractéristiques.

Je ne saurais affirmer que la raie *a* du spectre du strontium fait aussi partie essentielle du spectre du chlorure de strontium, car je n'ai jamais pu la faire disparaître totalement. Les flammes elles-mêmes qui produisent ces nouveaux spectres diffèrent quelque peu par leur coloration de celles qui produisent les spectres ordinaires.

Il résulte de ces recherches que les spectres des métaux alcalino-terreux diffèrent de ceux de leurs chlorures; car le changement qu'apporte le sel ammoniac dans le spectre d'un métal est toujours dû à une action chimique: en effet, un pareil changement n'a pas lieu lorsqu'on observe la flamme du métal à travers une autre flamme renfermant du sel ammoniac.

Je me trouvai conduit à examiner aussi le spectre fourni par les combinaisons de ces mêmes métaux avec d'autres corps simples. Je cherchai à obtenir les spectres des iodures de baryum, de strontium et de calcium en présence de l'iodhydrate d'ammoniaque, ceux des sulfures de baryum et de calcium en présence du sulfhydrate d'ammoniaque, et ceux des fluorures de baryum et de calcium en présence du fluorhydrate d'ammoniaque; mais je n'obtins tantôt aucun spectre, lorsque le sel n'était pas volatil, tantôt seulement celui des métaux eux-mêmes, par suite de leur réduction par le carbone ou l'hydrogène de la flamme.

Ces dernières tentatives ayant été sans résultat, j'opérai sur des combinaisons d'autres métaux avec des corps simples. J'ai fait représenter dans la *Pl. VII* les spectres du cuivre, du chlorure de cuivre et de l'iodure de cuivre; un simple coup d'œil suffit pour faire voir que, malgré la grande

différence qui existe entre ces spectres, ils présentent cependant une certaine analogie.

Le spectre du cuivre a été obtenu par une solution concentrée d'acétate de cuivre dans de l'acide acétique; celui du chlorure en plaçant dans un petit filet de platine la combinaison double de chlorure de cuivre et de chlorhydrate d'ammoniaque; et celui de l'iodure en plaçant dans le même filet de platine un mélange de ce sel et d'iodhydrate d'ammoniaque. Le sulfure de cuivre ne produit aucun spectre.

Le spectre du chlorure de cuivre, outre les raies indiquées dans la figure, présentait quelquefois des raies vertes brillantes, surtout lorsque j'employais simplement du chlorure cuivrique au lieu de sa combinaison ammoniacale. Le même fait s'observe avec l'iodure cuivrique. Ces phénomènes s'expliquent en ce que les chlorures cuivreux et cuivrique ne donnent pas le même spectre et que, en présence d'un excès de chlore ou sous l'influence d'une température peu élevée, il ne se produit que le spectre du chlorure cuivrique, tandis que, dans le cas contraire, les deux spectres se produisent simultanément.

Un autre fait à mentionner, c'est l'extinction de certaines raies d'un spectre par suite de la présence de plusieurs substances dans une même flamme; ainsi, la présence du chlorure de cuivre et d'ammonium dans la flamme du chlorure de strontium éteint la raie bleue de ce dernier.

Pour obtenir les spectres des chlorures de sodium et de potassium, je fis les expériences suivantes : Un mélange de 1 partie de chlorure de potassium avec 10 parties d'une solution concentrée de sel ammoniac et 10 parties d'acide chlorhydrique ne m'a donné que la raie presque inévitable du sodium, tandis qu'une solution beaucoup plus étendue d'un autre sel de potasse donne un spectre très-net du potassium. Une seconde expérience m'a fourni un résultat

analogue : en portant dans une flamme donnant le spectre du potassium le faisceau de platine d'un tube contenant de l'acide chlorhydrique et du sel ammoniac, on voit aussitôt disparaître le spectre du potassium.

Les mêmes expériences tentées sur le chlorure de sodium sont restées sans résultat, à cause de la grande facilité avec laquelle se produit la raie du sodium même par les plus faibles traces de ce métal. Je dus donc avoir recours à un autre moyen : je plaçai du chlorure de sodium bien sec dans un tube de porcelaine fermé à ses deux extrémités par des glaces transparentes; je chauffai ce tube au rouge de manière à volatiliser du sel. Je n'obtins la ligne du sodium ni en observant directement les vapeurs incandescentes, ni en observant une lumière transmise à travers le tube. On voit donc que le chlorure de sodium ne donne pas de spectre, comme le chlorure de potassium.

Il résulte de ces expériences que les combinaisons des métaux ne donnent pas toujours un spectre, et que si elles en donnent un, ils ne sont pas toujours les mêmes; de plus, que ces spectres sont différents lorsqu'ils sont dus au métal lui-même ou à une de ses combinaisons binaires. On est en outre en droit de conclure que chaque combinaison binaire qui donne un spectre en donne un qui lui est propre, à part, bien entendu, le cas où cette combinaison éprouve une décomposition par la flamme. On ne connaît guère jusqu'à présent que les spectres des métaux eux-mêmes à cause de la facilité avec laquelle la flamme réduit leurs combinaisons.

On a admis jusqu'à présent que les métaux donnent toujours le même spectre, quelle que soit la combinaison dans laquelle ils sont engagés; comme, d'après les expériences ci-dessus, il n'en est pas ainsi, il était nécessaire de déterminer si les spectres ordinaires sont dus aux métaux mêmes ou à leurs oxydes, puisque d'après mes expériences toutes les combinaisons qui contiennent le métal à l'état d'oxyde donnent le même spectre. Les expériences sui-

vantes ont été entreprises pour résoudre cette question.

De la soude fut placée dans un tube de porcelaine chauffé au rouge et fermé par des glaces transparentes; on observa avec l'appareil spectral d'abord la vapeur incandescente elle-même, puis une lumière traversant le tube; on n'aperçut ni la raie brillante du sodium, dans le premier cas, ni la raie obscure correspondante, dans le second cas. Le carbonate de soude a donné le même résultat. Du sodium fut de même chauffé au rouge dans un second tube de porcelaine semblable au précédent, mais dont les glaces transparentes étaient lutées au plâtre pour empêcher l'oxydation complète du sodium. La raie du sodium apparut très-distinctement, complétement noire lorsqu'on observait une lumière transmise à travers le tube, assez brillante au contraire lorsqu'on observait directement les vapeurs incandescentes du tube. Il résulte de là que pour les flammes qui donnent la raie du sodium, celle-ci est due au métal lui-même; et comme c'est le sodium qui presque de tous les métaux est le plus avide d'oxygène, on peut conclure que tous les spectres qui sont dus à des combinaisons oxygénées sont les *spectres des métaux eux-mêmes.*

Je ne suis point parvenu à établir expérimentalement comment s'opère cette réduction des métaux. Comme une flamme hydrogénée en contact avec une combinaison oxygénée du sodium donne le spectre de ce métal, j'essayai de faire passer un courant d'hydrogène sur de la soude dans un tube de porcelaine porté au rouge; mais je n'obtins pas de spectre, sans doute parce que la réduction ne s'opère qu'à une température plus élevée.

Ces essais montrent comment l'analyse spectrale peut conduire à la connaissance des affinités mutuelles des corps simples à la température de l'atmosphère solaire. Si l'on observait, par exemple, le spectre d'un chlorure alcalino-terreux dans la lumière du soleil, on en pourrait conclure que son métal possède, à la température du soleil, une affi-

nité pour le chlore plus grande que le potassium ou le sodium, ces derniers métaux existant à l'état de liberté. Réciproquement, la connaissance des combinaisons existant dans l'atmosphère solaire pourra conduire à connaître la température de cet astre, si toutefois nous parvenons jamais nous-mêmes à approcher de cette température.

La présence du sodium libre dans l'atmosphère conduit à admettre qu'il n'y existe pas de corps électro-négatifs libres, tels que l'oxygène ou le soufre, et qu'ils n'y existent même pas autrement en quantité assez abondante pour se combiner avec tout le sodium. En outre, tous les métaux que le sodium chasse de leurs combinaisons doivent aussi y exister à l'état de liberté.

Les nouveaux spectres que j'ai fait connaître pourront conduire à constater dans l'atmosphère solaire la présence du chlore, du brome, de l'iode, du phosphore, etc.

D'un autre côté, de l'absence des raies d'un métal dans le spectre solaire on ne saurait conclure celle du métal lui-même dans l'atmosphère du soleil; il peut, en effet, s'y trouver des métaux, le lithium, par exemple, qui y sont engagés dans des combinaisons qui ne donnent pas de spectre.

On a découvert dans ces derniers temps de nouvelles raies, sans pouvoir découvrir de nouveaux corps simples correspondants. Il est probable qu'elles appartiennent à des combinaisons binaires de métaux connus. Il ne peut évidemment pas être question ici des raies formées par le cœsium et le rubidium, dont la découverte, faite par MM. Bunsen et Kirchhoff, a ouvert un nouveau champ dans la science, et est destinée à faire époque dans l'histoire de la chimie, ces deux métaux et leurs combinaisons ayant été étudiés par M. Bunsen lui-même (1).

(1) Ces dernières réflexions s'appliquent aussi au thallium, qui n'avait pas été étudié à la date du Mémoire de M. Mitscherlich (2 mars 1862).

SUR LA DÉCHARGE DES BOUTEILLES DE LEYDE;

Par M. FEDDERSEN.

Une longue série de recherches relatives aux étincelles qui se produisent dans la décharge des batteries électriques, dont les premiers résultats ont été publiés en 1857 (1) et dont un extrait a été inséré dans ces *Annales* (t. LIV, p. 435), ont établi qu'il existe trois espèces de décharges.

1° La *décharge intermittente*, dans laquelle l'électricité s'échappe successivement, par étincelles isolées et comme goutte à goutte au point d'interruption de l'arc qui forme d'ailleurs un circuit continu dans les autres points. Elle a surtout été observée en intercalant dans le circuit des corps très-mauvais conducteurs du fluide électrique. Nous ne nous étendrons pas davantage sur ce qui concerne cette décharge, renvoyant pour les détails à la source que nous venons d'indiquer.

2° La *décharge continue*, dans laquelle l'électricité s'écoule dans le circuit conducteur, en formant un courant non interrompu jusqu'à son complet épuisement. Elle se produit quand le corps isolant interposé est devenu conducteur par le passage des décharges partielles qui le traversent sous forme d'étincelles. Cette espèce de décharge a été observée en employant des isolants moins parfaits, mais offrant encore une résistance très-sensible.

3° La *décharge oscillante*, dans laquelle la décharge de la batterie oscille d'une armature à l'autre, avec une intensité graduellement décroissante. Elle se produit d'une manière particulièrement nette avec les plus faibles résistances du circuit; cependant, même avec des résistances moyennes, on la voit ordinairement apparaître. On peut donc dire

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CIII, p. 69.

que, toutes les fois qu'on détermine une décharge à travers un circuit formé par un fil métallique, on doit tout d'abord supposer que la décharge se fait de cette manière.

La première et la dernière espèce de décharge ont été constatées aussi bien que la seconde, comme je l'ai expliqué avec détails, en observant l'image de l'étincelle de décharge sur un miroir plan animé d'un mouvement de rotation; c'est, à quelques modifications accessoires près, un procédé analogue à celui que Wheatstone a d'abord employé.

Entre la méthode d'observation précédente, et celle qui a été employée ensuite, il faut remarquer, outre quelques autres modifications moins importantes, cette différence essentielle qu'on a substitué au miroir plan un *miroir concave;* on obtient ainsi une image *réelle* de l'étincelle, qu'on projette sur une plaque de verre dépoli (ou sur une feuille préparée au collodion, comme pour les épreuves photographiques) (1).

Il est à peine nécessaire d'indiquer le principe sur lequel est fondé, dans les deux cas, l'observation des phénomènes qui se produisent dans le passage des étincelles. Lorsqu'un miroir tourne autour d'un axe, on sait que le plan déterminé par l'axe et le rayon réfléchi se déplace d'un angle double de l'angle de rotation. Imaginons maintenant que le miroir concave projette une image de l'étincelle sur une plaque de verre dépoli placée au voisinage de l'étincelle elle-même; il est aisé de voir que, si le miroir est en mouvement, les apparences lumineuses qui viendront se peindre à la suite l'une de l'autre sur la plaque seront précisément celles qui se seront produites successivement dans le passage de l'étincelle. Si l'on fait jaillir les

(1) L'appareil pour la rotation du miroir ainsi que l'appareil à étincelles et la plaque où se forment les images, construits avec toute la perfection qu'exigent ces expériences, sortent des ateliers de M. Leyser, à Leipzig. Ils reviennent à 262 francs.

étincelles suivant une direction parallèle à l'axe de rotation, et si le phénomène lumineux présente une durée suffisante, des étincelles linéaires paraîtront, par le mouvement même du miroir, dilatées dans le sens de leur largeur. De la vitesse de rotation du miroir, de la distance des diverses pièces de l'appareil et des dimensions de l'image, on pourra conclure non-seulement la durée apparente totale de l'étincelle, mais même la durée de chacune des variations qui surviennent, soit dans la couleur, soit dans l'intensité de la lumière. Bien que le miroir ne pût exécuter que cent tours au plus par seconde, on a pu, dans *toutes* les conditions où l'on s'est placé, constater une dilatation plus ou moins sensible de l'image de l'étincelle.

Observations faites avec la vue simple, sur la plaque de verre dépoli.

En prenant un *nombre* quelconque de bouteilles, avec un arc conducteur de *longueur* et de *forme* quelconques, et laissant ces éléments invariables avec diverses résistances (1), on ne trouve nullement que les plus courtes durées des phénomènes lumineux correspondent aux plus faibles résistances.

Premièrement, avec une grande résistance on voit apparaître d'abord la décharge *continue* (on fait abstraction ici de la décharge *intermittente* qui se produit avec des résistances encore plus considérables). La décharge commence par une étincelle partielle et unique, qui éclate entre les deux boules polaires; quant à la continuation de la décharge, elle est manifestée par deux faibles traits de lumière, parallèles entre eux, qu'on voit apparaître sur la plaque de verre, qui partent des deux extrémités de l'étincelle partielle et s'étendent dans le sens où se dilatent les

(1) Les résistances consistaient d'ordinaire en colonnes d'acide sulfurique étendu, à la densité de 1,25, et renfermées dans des tubes de verre.

images. L'espace qui est limité par ces deux traits parallèles est d'abord obscur; à mesure que la résistance diminue, les traits vont en s'élargissant l'un vers l'autre, jusqu'à ce que, au moins vers le commencement de la décharge, l'espace tout entier soit rempli de lumière. En même temps, la durée totale du phénomène de la décharge diminue quand on fait décroître la résistance, elle atteint au minimum pour une résistance déterminée, et augmente ensuite pour des résistances moindres.

La décharge, lorsqu'elle s'effectue dans les conditions où sa durée *augmente* quand la résistance *diminue*, n'est plus une décharge continue; en effet, si l'on emploie une vitesse de rotation suffisante, on réussit toujours à résoudre la bande lumineuse continue en un certain nombre de bandes transversales, c'est-à-dire perpendiculaires à la direction suivant laquelle l'étincelle est dilatée par le mouvement du miroir.

A la vérité, quand on emploie des conducteurs extrêmement courts, la vitesse de rotation n'est plus suffisante pour effectuer cette décomposition d'une manière appréciable à la vue simple; mais l'emploi de la photographie permet alors, comme nous le dirons plus loin, d'obtenir encore la preuve du même fait (*fig.* 7 et 20, *Pl. VII*).

En observant l'image à la vue simple sur la plaque de verre dépolie, on y découvre d'ailleurs encore, déjà dans ce cas, un autre caractère : on ne voit plus apparaître ces deux bandes parallèles, dont l'intervalle est obscur ou occupé par une lueur peu intense, mais la décharge qui est maintenant *oscillante* donne naissance à *un seul* faisceau de lumière très-éclatant, plus ou moins long, le plus souvent en forme de cône, dont la largeur dépend de la distance explosive, et dont l'intensité va en diminuant graduellement depuis sa base jusqu'à l'extrémité qui se termine en pointe. Ordinairement la base est remarquable par une

lumière éblouissante, d'un blanc jaune, qui prend insensiblement une teinte bleuâtre ou verdâtre. Enfin, la coloration passe le plus souvent au rouge, et le faisceau lumineux se termine en une pointe très-allongée, d'un rouge de cuivre, d'un faible éclat, et dont la production n'est d'ailleurs pas constante.

Il est probable que la partie blanche et éclatante est produite directement par le mouvement de l'électricité, tandis que le prolongement rouge est dû à l'air, ou aux particules métalliques arrachées, qui ont pris dans le courant une température très-élevée et qui ne peuvent perdre instantanément leur chaleur. Si on considérait la durée de la lumière blanche et éclatante comme égale à la durée du mouvement électrique, je pense qu'on commettrait toujours une erreur de même sens et qu'on trouverait une valeur trop grande pour la durée du mouvement électrique. La méthode photographique donne, dans certaines circonstances, une limite inférieure de cette durée, car toutes les fois qu'on peut apprécier des divisions transversales dans l'image photographique, on ne saurait avoir de doute, ainsi qu'il sera expliqué plus loin, sur la cause du mouvement électrique. Du reste, il faut bien remarquer qu'on est toujours exposé à de grandes erreurs, lorsqu'on veut apprécier à la vue simple les dimensions d'une source lumineuse qui apparaît par une sorte d'explosion : l'œil est toujours surpris par l'apparition de cette lumière, et le phénomène a depuis longtemps cessé, qu'il cherche encore à s'orienter. Les résultats suivants montrent quelle durée on a été ainsi conduit à attribuer, dans certains cas, à la décharge totale, en l'observant à la vue simple.

En déterminant une décharge *oscillante*, avec une bouteille ayant une armature de 2 décimètres carrés de surface et une épaisseur de verre de 4 à 5 millimètres, au travers d'un conducteur peu résistant formé par un fil de cuivre

de quelques mètres et quelques pièces de laiton d'un grand diamètre, à une distance explosive de $4^{mm},5$, on trouve comme moyenne de dix expériences séparées :

		Durée de la lumière blanche.
	s	
Durée de la lumière blanc-jaunâtre.	0,00003	$0^s,00007$
Durée de la lumière blanc-verdâtre.	0,00004	
Durée de la lueur rouge finale....	0,00006	
Durée totale du phénomène......	0,00013	

Les expériences suivantes, faites avec le même conducteur, montrent que, dans ce mode de décharge, comme dans la décharge *continue*, la durée totale de la décharge augmente avec la distance explosive et avec la surface chargée d'électricité.

NOMBRE			DISTANCE explosive en millimètres.	DURÉE de la lumière blanche, en secondes.
des bouteilles.	des tours du miroir en une seconde.	des observations.		
				s
1	55	11	1,50	0,00004
	55	19	3,75	0,00007
	21	24	3,75	0,00008
	12 ½	19	6,75	0,00010
	12 ½	21	10	0,00018
	21	12	10	0,00013
	36 ½	7	10	0,00013
4	55	8	1,50	0,00006
	21	13	3,75	0,00013
	12 ½	14	3,75	0,00015

Ainsi qu'il a déjà été indiqué plus haut, l'expérience montre que, dans la décharge de bouteilles quelconques au travers d'un arc conducteur quelconque, il existe toujours

une résistance déterminée de cet arc, pour laquelle la décharge *continue* se transforme en décharge *oscillante*. Cette résistance, dont la valeur dépend du nombre des bouteilles, ainsi que de la forme et de la longueur de l'arc conducteur, pourra recevoir le nom de *résistance limite*. Elle peut se déterminer avec une certaine précision, en ne se guidant pas seulement sur le caractère fourni par la durée minima de la décharge, mais aussi sur la possibilité de percevoir des divisions transversales lorsqu'on a affaire à une décharge oscillante. On y parvient d'autant plus facilement que l'arc conducteur est plus long, parce que la durée correspondante à chaque division transversale augmente, ainsi qu'il sera démontré plus loin, dans le même sens que cet élément. Dans les recherches actuelles, on n'a donc obtenu de déterminations précises de la *résistance limite* que pour une grande longueur de l'arc conducteur. C'est en employant des surfaces électriques peu considérables que l'on obtient les résultats les plus sûrs, parce que la rapidité avec laquelle on peut dans ce cas faire succéder les observations les unes aux autres est le meilleur moyen pour éliminer les irrégularités accidentelles dans l'appréciation des phénomènes de la décharge. Ces irrégularités qu'on ne peut pas éviter et l'incertitude qui en résulte pour une observation isolée et d'autre part l'impossibilité de compter sur l'identique sensibilité de deux plaques photographiques, s'opposent dans cette recherche à l'emploi du procédé photographique, d'ailleurs si commode.

Voici les résultats d'une nombreuse série d'observations qui ont été faites en donnant au miroir une vitesse de rotation constante, et en employant une bouteille de 2 décimètres carrés d'armure intérieure et de 4 à 5 millimètres d'épaisseur de paroi, l'arc conducteur étant un fil métallique composé de différentes portions éloignées les unes des autres de plus d'un mètre et d'une longueur constante

de 1400 mètres. La résistance est évaluée, dans le tableau, en mètres d'une colonne de 1 millimètre de diamètre d'acide sulfurique étendu, de 1,25 de densité.

Une bouteille.

Résistance totale.	
0,007	environ 6 traits de 3 à 4^{mm} de large.
0,009	environ 5 traits.
0,012	4 traits.
0,019	3 traits.
0,026	2 traits, quelquefois 3 traits.
0,035	2 traits au moins.
0,045	2 traits.
0,049	1 trait d'environ 4^{mm} de large; le plus souvent on aperçoit des traces d'un second trait.
0,058	1 trait de 3 à 4^{mm} de large, avec une extrémité nettement terminée.
0,063	1 trait avec une extrémité le plus souvent nettement terminée.
0,068	1 trait; l'extrémité est notablement affaiblie, la largeur paraît augmentée.
0,072	1 trait qui a déjà 4 à 5^{mm} de large.
0,077	1 trait de 5 à 6^{mm}.
0,091	1 trait de 5 à 7^{mm} avec une extrémité affaiblie.
0,105	La décharge continue s'élargit jusqu'à 6 à 10^{mm}.
1,0	La décharge continue s'élargit jusqu'à 30 à 50^{mm} (environ).

D'après ce tableau on peut donner, dans ce cas, pour la résistance limite, la valeur $0^{m},058$.

En prenant des bouteilles semblables et en faisant varier leur nombre, on a obtenu les résultats suivants par des observations semblables aux précédentes, quoique moins étendues :

Nombre des bouteilles.	Résistance observée.	Limite calculée.	Différence.
1	0,058	0,056	+ 0,002
2	0,041	0,040	+ 0,001
4	0,025	0,028	— 0,003
8	0,018	0,020	— 0,002
16	0,014	0,014	0

Non-seulement on voit que *la résistance limite diminue lorsque la surface de charge augmente*, mais on peut établir la loi de cette diminution. En calculant les résistances limites d'après la formule

$$\omega = a \cdot \frac{1}{\sqrt{s}}$$

où ω est la résistance limite, a une constante et s la surface de charge, on obtient des différences qui ne sont pas supérieures à la limite des erreurs d'observations.

Pour montrer que les résultats précédents ne dépendent que de la résistance du circuit et non pas de sa nature ou de l'ordre dans lequel se succèdent ses différentes parties, on a fait varier la résistance, non plus en introduisant dans le circuit des colonnes très-courtes d'acide sulfurique dilué, mais en remplaçant des portions du long fil de cuivre de $1^{mm},35$ de diamètre par un fil fin de maillechort.

Résistance limite.	Nombre des bouteilles.
0,037	2
0,015	8

Il n'a pas été possible de reconnaître une influence de la distance explosive sur la résistance limite en faisant varier la première entre $1^{mm},5$ et 8 millimètres. La résistance limite est donc vraisemblablement indépendante de la distance explosive, mais non pas le nombre de divisions d'une

décharge franchement oscillatoire ou la durée appréciable du mouvement électrique dans une décharge décidément continue, car l'observation a fait voir d'une manière indubitable que dans ces deux cas, lorsque la distance explosive augmente, il y a une augmentation du nombre des divisions ou de la largeur de l'étincelle.

Des expériences faites avec un arc conducteur de faible longueur disposé de façon à diminuer autant que possible les actions inductrices, ont montré que la résistance limite croît dans ce cas encore avec la résistance. La méthode employée précédemment ne permet pas ici de déterminer la loi que suit cette augmentation. M. d'Œttingen (*Pogg. Ann.*, t. CXV, p. 513) a donné une méthode par laquelle il croit pouvoir déterminer le nombre des oscillations, et aussi le passage de la décharge oscillatoire à la décharge continue, mais elle ne me paraît pas satisfaisante. Il serait désirable que l'on trouvât le moyen de mesurer la résistance limite avec précision pour une disposition quelconque des bouteilles et pour toutes les formes et les longueurs de l'arc conducteur.

APPLICATION DE LA PHOTOGRAPHIE A LA REPRÉSENTATION DES PHÉNOMÈNES DE LA DÉCHARGE (1).

Miroir immobile.

L'image photographique de l'étincelle qui se produit entre deux sphères métalliques présente en général les caractères suivants :

1° Le chemin suivi par l'étincelle s'écarte toujours plus ou moins de la ligne qui joint les deux points les plus rapprochés des pôles ;

2° L'intensité et la largeur de l'espace lumineux sont le

(1) Dans toutes les figures de la *Pl. VII* il est essentiel de remarquer qu'on a supposé la boule positive de l'appareil de décharge placée en bas et la boule négative en haut.

plus considérables aux deux extrémités de l'étincelle (*fig.* 4, *Pl. VII*);

3° Lorsqu'on diminue la résistance, la largeur aux extrémités et au milieu augmente (*fig.* 3);

4° Lorsqu'on diminue suffisamment la résistance, plusieurs traits se dessinent les uns à côté des autres avec divers degrés de netteté (*fig.* 1 et 2).

Si l'on couvre les deux pôles d'une couche de gomme laque et qu'on y pratique deux ouvertures aux points qui sont dans l'axe, le trait lumineux part de ces points, et lors même que dans le milieu la surface s'élargit latéralement, elle se réduit aux deux extrémités à la largeur des ouvertures (*fig.* 6). Les images des étincelles, telles que celle qui est représentée dans la *fig.* 5, permettent de constater que les particules métalliques lancées hors des ouvertures comme d'un cratère ne prennent plus part, dès qu'elles sont détachées, au mouvement électrique et qu'elles suivent la direction du mouvement qu'elles reçoivent en se détachant, soit que cette direction soit celle du mouvement de l'électricité déterminé par la première étincelle partielle (ce qui doit avoir lieu vraisemblablement dans la plupart des cas), soit que ces deux directions ne coïncident pas. Il résulte, en outre, de la comparaison d'un grand nombre de ces images, que l'on peut suivre d'autant plus loin les particules métalliques, que les ouvertures pratiquées dans la couche isolante, c'est-à-dire les orifices des cratères, sont plus étroites. Enfin, la substance des pôles exerce aussi une influence sur le phénomène.

Lorsqu'on fait tourner le miroir, il est nécessaire d'employer une couche isolante pour localiser le dégagement de lumière pendant la durée de la décharge au moins aux extrémités de l'étincelle. On pourrait aussi, pour cela, remplacer les sphères par des fils; mais, indépendamment de ce que des fils ne conviennent pas pour produire la décharge à une distance explosive donnée, l'expérience a

fait voir que les sphères recouvertes d'un enduit isolant donnent les meilleurs résultats.

Miroir tournant.

Si la décharge est une décharge oscillatoire bien caractérisée, l'image élargie de l'étincelle se divise nettement en parties transversales équidistantes; la projection latérale des particules métalliques ne permet à ces divisions d'être bien tranchées qu'aux bords de l'image, à l'endroit où a lieu l'explosion hors de chaque cratère. Si les images sont rapprochées les unes des autres, comme dans la *fig.* 7, dans beaucoup de cas l'intensité est alternante d'une bande transversale à l'autre. Dans le cas où l'on peut suivre les divisions transversales dans toute la largeur de la bande lumineuse, on observe souvent que si l'une des extrémités d'un trait transversal présente un minimum relatif d'intensité lumineuse, l'autre extrémité présente un maximum. En observant des images suffisamment dilatées, on peut voir souvent qu'il y a aussi dans la manière dont les particules sont détachées et lancées des différences qui sont alternatives. Ainsi les *fig.* 11 (1), 12, 13 et 14 montrent que, dans la première division transversale, la lumière sort d'une manière plus discontinue du pôle de l'armure extérieure (pôle —), et d'une manière plus égale du pôle de l'armure intérieure; que cette différence change de sens pour la seconde division, qu'elle change de nouveau pour la troisième, et ainsi de suite.

Cette émission plus discontinue de la lumière au pôle négatif, qui s'est toujours présentée d'une manière mieux caractérisée avec le fer qu'avec tout autre métal, s'obtient

(1) Les figures reproduisent les photographies en grandeur naturelle; mais, pour gagner de la place, on en a écourté plus ou moins un certain nombre. Excepté les *fig.* 7 et 20, les images élargies d'étincelles de la planche ont été obtenues en employant un arc conducteur d'environ 1400 mètres.

pour des distances explosives variables (16 bouteilles, *fig.* 12 et 13), et pour différentes surfaces de charge (4 bouteilles, *fig.* 11). La forme des surfaces entre lesquelles s'opère le passage de l'électricité a une influence marquée sur le phénomène. L'image de l'étincelle de la *fig.* 14 ne s'obtient avec une certaine netteté que si les ouvertures pratiquées dans la couche de gomme laque ne sont ni trop grandes ni trop petites. Lorsque l'ouverture est trop petite, les traits lumineux les plus fins se dirigent presque perpendiculairement à la direction de la bande lumineuse, les courbes ne s'entrelacent plus les unes aux autres, et on ne peut plus juger avec certitude à laquelle des deux extrémités a lieu le dégagement irrégulier de lumière. Lorsque l'ouverture est trop grande, le dessin perd en finesse et en netteté, les traits lumineux s'inclinent vers la direction de la bande, et le phénomène se rapproche de ce que l'on obtient avec des sphères non recouvertes d'un isolement. Dans ce cas, en effet, la lumière est concentrée sur le bord de la bande (comme dans la *fig.* 10 qui représente la décharge obtenue entre deux fils de fer), l'intensité totale devient plus faible, et on ne peut pas constater nettement l'émission discontinue au pôle négatif.

Lors même que les surfaces polaires paraissaient être disposées de la meilleure manière, il se produisait parfois des irrégularités (par exemple, dans la *fig.* 14, où les deux bords sont dissemblables), dont il n'était pas possible de déterminer la cause. Toutefois, les nombreuses photographies qui ont été obtenues en intervertissant les pôles ne peuvent laisser aucun doute sur l'ensemble du phénomène. Les traits lumineux qu'on peut suivre sur la figure correspondent évidemment au mouvement des particules métalliques incandescentes; comme l'image de chaque particule incandescente a pour coordonnée verticale sa distance à l'une des extrémités de l'étincelle, et pour coordonnée horizontale une longueur proportionnelle au temps écoulé

depuis le premier instant de la décharge, les courbes lumineuses entrelacées qu'on observe dans les photographies peuvent fournir des indications variées sur le mouvement des particules pondérables transportées par l'électricité.

Si une particule incandescente se meut d'un pôle de la décharge à l'autre avec une vitesse constante et en ligne droite, son image photographique, obtenue par l'intermédiaire du miroir tournant, doit être une ligne droite d'autant moins inclinée sur la direction moyenne de l'image lumineuse entière, que la vitesse de la particule est une moindre fraction de la vitesse du miroir. S'il s'offre quelque part une résistance au mouvement de la particule, sa vitesse doit diminuer; si cette résistance agit d'une manière continue, l'image rectiligne dont on vient de parler doit se transformer en une courbe dont la convexité est tournée vers le pôle vers lequel la particule a été lancée. Le coefficient d'inclinaison de la tangente en chaque point de cette courbe est à chaque instant proportionnel à la vitesse de la particule.

De semblables courbes sont visibles sur les figures de la planche, notamment sur la *fig.* 13.

Les *fig.* 5 et 6, *Pl. VII,* paraissaient montrer que les particules métalliques chassées hors des ouvertures de la gomme laque demeuraient ensuite indépendantes du mouvement électrique; mais il restait à savoir si la vitesse de leur mouvement dépendait de l'intensité du courant, ce qu'on devait admettre en général puisque l'électricité est la cause première de l'émission des particules.

Les images montrent en général que ces courbes sont d'autant plus inclinées, que la division transversale dont elles font partie est plus près du commencement, et que c'est dans le milieu d'une même division transversale qu'elles le sont le plus. Ces phénomènes et aussi les alternatives d'intensité aux extrémités des bandes transversales qu'on trouve si souvent, conduisent à admettre l'oscillation électrique à

laquelle M. Helmholz a été conduit par le principe de la conservation des forces vives, et que M. Thomson a mathématiquement établie comme devant se présenter nécessairement dans certains cas.

Si ces oscillations doivent se faire régulièrement, et si *néanmoins* des irrégularités se produisent dans les images, soit qu'elles affectent l'intensité lumineuse aux dépens de la régularité des alternatives, soit qu'il s'agisse en particulier de l'inclinaison des courbes, cela doit résulter le plus souvent des actions accidentelles des explosions. Souvent la déformation des courbes est considérable. Dans des décharges qui ont été produites entre deux sphères de fer (*fig.* 9 à 14, et les plus larges images des *fig.* 15 à 19), les maxima relatifs se sont trouvés en général au pôle d'où s'échappait pendant chaque oscillation de la décharge l'électricité négative, et cependant la *fig.* 11, par exemple, fait voir dans les six premières bandes transversales une alternative d'intensité lumineuse disposée dans le sens inverse de celui-là. Comme autre exemple, la *fig.* 10 représente la décharge que l'on obtient en général avec des *fils* de fer; dans ces mêmes circonstances, il se produit quelquefois une image où le côté positif de la première bande transversale présente le caractère et l'intensité qui sont particuliers au côté négatif dans la *fig.* 10. La *fig.* 8, obtenue par la décharge de 16 bouteilles au travers du même arc conducteur, mais entre deux sphères d'étain, présente un caractère essentiellement différent de ce qu'on trouve en employant des sphères de fer, et montre l'influence de la substance des pôles sur le phénomène. On n'a pu obtenir avec aucun autre métal, aussi bien qu'avec l'étain, une séparation si complète des divisions transversales.

Malgré ces irrégularités considérables, malgré les différences que présentent entre elles les images suivant la nature des pôles, on est conduit à admettre que les oscillations s'effectuent régulièrement et de la manière suivante.

Lois des oscillations.

On n'a guère fait ressortir jusqu'ici combien la durée d'une division transversale *quelconque* paraît invariable dans tous les cas, du moment où l'on peut déterminer d'une manière précise sa largeur, quels que soient les pôles entre lesquels la décharge oscillatoire a lieu, pourvu que la résistance du circuit et la surface de charge restent constantes. Dans plusieurs des figures (*fig.* 9, 11, 16*b*, 19*b*, *Pl. VII*), on voit le commencement de la première division transversale dessiné par une étincelle partielle. Cette étincelle très-fine, qui accompagne la décharge, est d'une intensité trop faible dans la plupart des cas (surtout lorsqu'elle se dilate) pour qu'elle se photographie. Toutefois les observations à l'œil nu et les photographies obtenues avec un miroir immobile semblent montrer qu'elle existe dans tous les cas. C'est cette étincelle qui établit la continuité du circuit, et à partir de cet instant la marche ondulatoire de la décharge s'établit régulièrement.

Pour évaluer le plus exactement possible la durée d'une oscillation, on a toujours mesuré la longueur occupée par un certain nombre de divisions; cette longueur est divisée par le nombre des divisions, et l'on prend la moyenne de plusieurs valeurs données ainsi par une image. Si le nombre des divisions est considérable, la distance des étincelles pas trop faible, on peut effectuer la mesure de chaque côté en plusieurs endroits, et, en outre, si deux étincelles se forment simultanément, on peut se servir de deux images, en sorte que l'erreur résultant de la mesure est en définitive petite.

Mais il y a une autre source d'erreur qui provient de l'évaluation de la vitesse de rotation. En effet, le miroir atteint au bout d'un certain temps son maximum de vitesse sans que cette vitesse devienne *complétement* constante. Plus la vitesse du mouvement est diminuée par un volant

et des ailettes, et plus en même temps le poids moteur est considérable, moins les différences sont sensibles. Comme on ne peut pas les éviter complétement, on mesurait en général la vitesse de rotation durant une période dans laquelle tombait l'observation. L'erreur probable provenant de là doit être considérée comme s'élevant à 2 pour 100 de la quantité mesurée, et cette limite est suffisamment petite pour qu'on puisse, dans la plupart des cas, vérifier les lois d'une manière satisfaisante.

La distance explosive ou la quantité de la charge n'a aucune influence appréciable sur la durée de l'oscillation.

En employant 10 bouteilles et un arc conducteur assez court, on a trouvé pour la durée d'une oscillation exprimée en secondes :

Distance explosive	4 millimètres	8 millimètres.
Durée..............	$0^s,0000304$	$0^s,0000305$

Avec 16 bouteilles et un arc conducteur très-long :

Distance explosive.....	$1^{mm},5$	9 millimètres.
Durée..............	$0^s,0000511$	$0^s,0000514$

L'influence de la surface électrisée ou du nombre de bouteilles égales sur la durée suit la formule

$$t = a\sqrt{s},$$

où t est la durée de l'oscillation, a une constante qui dépend soit de l'arc conducteur, soit de la nature de la bouteille, et s le nombre des bouteilles.

Les résultats suivants ont été obtenus avec un fil n'ayant que $161^m,3$ de longueur et qui n'était pas tendu, mais enroulé dans sa plus grande longueur sur neuf bobines différentes.

Nombre des bouteilles.	Durée de l'oscillation. Observée.	Calculée.
16	0,0000446	»
8	0,0000314	0,0000315
4	0,0000224	0,0000223
2	0,0000156	0,0000158

Si l'on part des données d'une observation faite avec un certain nombre de bouteilles (par exemple ici 16) pour calculer, au moyen de la loi ci-dessus énoncée, la durée de l'oscillation dans le cas d'un nombre quelconque de bouteilles, on obtient une valeur qui ne diffère de celle observée que d'une quantité inférieure à la limite des erreurs d'observation. La loi se vérifie aussi pour un arc conducteur court et rectiligne.

Cette loi peut prendre un sens plus étendu, et pour cela il convient de passer de la notion de surface électrique à celle de capacité, comme l'ont fait Thomson, Siemens et d'autres.

Qu'on se représente un appareil à décharges (quelque chose comme un micromètre à étincelles), intercalé dans un circuit partout ailleurs continu et qui soit tel, que le mode de distribution de l'électricité sur les deux boules opposées reste sensiblement le même lorsqu'on change les surfaces électrisées ou les bouteilles et leurs communications; on nommera capacité du système la quantité d'électricité qui détermine une décharge ou neutralisation de l'électricité, c'est-à-dire les quantités égales d'électricité de signes contraires qui disparaissent des deux armures après la décharge. En d'autres termes, on peut appeler *capacité* la quantité d'électricité qu'il faudrait communiquer (naturellement avec un signe contraire) à chacune des deux armures, supposées d'abord également électrisées, pour donner à la tension électrique en un point déterminé une valeur déterminée, par exemple la tension d'où résulte la décharge spontanée de l'appareil.

Supposons, par exemple, deux sphères conductrices, de surfaces très-grandes par rapport à la surface conductrice totale, mises en communication avec l'appareil à décharges; l'une est mise en communication avec le sol et l'autre chargée d'électricité positive: soit x la quantité d'électricité qu'il faut lui donner pour déterminer la décharge; d'après

ce qui précède x est la capacité du système. Il n'en est pas de même si la première sphère est isolée ; dans ce cas, il faut toujours communiquer à la seconde la quantité d'électricité x pour déterminer la décharge; mais après la décharge, cette quantité x s'est *partagée* entre les deux sphères : ce n'est plus comme si, pareillement au cas précédent, la sphère non isolée contenait d'avance une quantité d'électricité $-x$, mais l'état de distribution uniforme, à partir duquel on doit compter l'électricité ajoutée à chaque sphère, est celui où chacune d'elles posséderait la charge $+\frac{x}{2}$. Si l'on ajoute à l'une de ces sphères ainsi également électrisées la quantité d'électricité $+\frac{x}{2}$, à l'autre la quantité $-\frac{x}{2}$, on obtient la décharge spontanée de l'appareil; c'est donc $\frac{x}{2}$ qui est la capacité. Par conséquent, si l'on modifie la formule précédente en exprimant la proportionnalité de la durée à la racine carrée de la capacité, et si l'on applique cette formule à l'exemple dont on vient de parler, il faudra, pour obtenir la durée de l'oscillation dans le second cas, multiplier la durée correspondant au premier cas par $\frac{1}{\sqrt{2}}$.

Il est facile de montrer que l'on peut ainsi, d'une manière générale, substituer la capacité à la surface.

1° On effectue la décharge des bouteilles de Leyde entre leur armure intérieure (l'extérieure communique avec le sol) et l'armure intérieure d'autres bouteilles semblables communiquant aussi avec le sol (1).

---

(1) Indépendamment du mode particulier de distribution de l'électricité, ce cas n'est pas tout à fait semblable à celui des sphères qu'on a pris comme exemple; en effet, il se trouve toujours sur l'armure extérieure des bouteilles une quantité d'électricité négative équivalente à la positive de l'armure intérieure. Mais on peut, d'une part, disposer des bonnes communications et, de l'autre, joindre par un conducteur très-court (j'employais un fil de

2° Des condensateurs de dimensions différentes sont comparés aux bouteilles employées.

D'après ce qui précède, si l'on effectue la décharge de 8 bouteilles entre leur armure intérieure et l'armure intérieure de 8 bouteilles semblables, c'est seulement la moitié de l'électricité accumulée qui se neutralise. La capacité du système est la moitié de ce qu'elle est dans le cas où la décharge s'opère entre l'armure intérieure et l'armure extérieure, d'où résulte que ces durées d'oscillations correspondantes sont entre elles comme 1 est à $\sqrt{2}$, pourvu qu'on ne modifie en rien le circuit; l'expérience a complétement vérifié ce résultat.

	Durée de l'oscillation.	
	Observée.	Calculée.
Décharge opérée entre 8 bouteilles et 8 autres bouteilles.........	0s,0000222	0s,0000222

Si l'on décharge 4 bouteilles avec l'armure intérieure de 8 bouteilles, la quantité d'électricité qui se neutralise est les $\frac{2}{3}$ de celle qui se neutraliserait si on opérait la décharge entre l'armure intérieure et l'extérieure. La durée d'oscillation correspondant à ce dernier cas déjà donnée plus haut doit donc être multipliée par $\sqrt{\frac{2}{3}}$. De même dans le cas de 2 bouteilles déchargées contre 8 bouteilles, il faudra multiplier la durée par $\sqrt{\frac{4}{5}}$. On trouve ainsi :

moins de 1 mètre de long) les bouteilles entre elles, de telle sorte qu'on puisse admettre que l'électricité négative n'éprouve aucune résistance à sortir des bouteilles ou à passer de l'une à l'autre. Il en résulte que son influence sur le mouvement de l'électricité positive est négligeable et qu'on n'a à se préoccuper que de la dernière.

	Durée de l'oscillation.	
	Observée.	Calculée.
4 bouteilles déchargées contre 8 bouteilles..	0,0000178 s	0,0000183 s
2 bouteilles déchargées contre 8 bouteilles..	0,0000136	0,0000139

et l'on voit que les différences sont petites (1).

Pour comparer aux bouteilles dont je me servais un condensateur d'une autre grandeur, j'ai construit avec du verre à glace deux condensateurs de Franklin. Le verre avait une épaisseur sensiblement constante de $2^{mm},53$, et les armures intérieures des deux tableaux avaient une surface totale de $0^{mq},460$.

Il y a un moyen très-simple pour rapporter la capacité d'un condensateur à celle des bouteilles. D'après la définition même de la capacité d'un système, on la déterminera en déchargeant successivement le condensateur et la bouteille par un micromètre à étincelle dont l'écartement restera constant et en mesurant les déviations données par un galvanomètre introduit dans le circuit. On sait que dans un galvanomètre approprié à ce genre de mesures, la vitesse avec laquelle l'aiguille est chassée de sa position d'équilibre est proportionnelle à la quantité d'électricité qui passe, pourvu que la décharge n'altère pas son magnétisme. En outre, on doit s'assurer que le résidu ou bien est négligeable, ou bien qu'il est proportionnel à la charge. De

(1) Ces résultats permettent de calculer la durée sans se servir de la capacité en employant la formule

$$t = a\sqrt{\frac{s \cdot s_1}{s + s_1}},$$

où s est la surface de l'armure chargée et s_1 celle de l'armure avec laquelle s'opère la décharge. Il faut remarquer qu'une armure mise en communication avec le sol a une capacité infinie et que l'influence des mouvements électriques qui ont lieu simultanément sur d'autres surfaces que s et s_1 est supposée négligeable, ce qui implique naturellement certaines conditions.

nombreuses expériences m'ont fait voir qu'avec l'arc conducteur que j'employais et une faible résistance, ce résidu était négligeable.

En disposant à une distance de $0^m,010$ les deux sphères de $0^m,025$ de diamètre du micromètre, on a trouvé, pour les déviations du galvanomètre, les valeurs suivantes qui sont la moyenne de cinq observations :

	Les deux condensateurs.	Deux bouteilles.
Déviations..........	51,5	43,6

La décharge des deux condensateurs opérée au travers de l'arc conducteur de $161^m,3$ a donné avec l'appareil à miroir une durée d'oscillation que l'on peut calculer d'autre part au moyen de celle que donne la décharge de 2 bouteilles et en se servant du rapport des capacités.

Durée de l'oscillation.	
Observée.	Calculée.
$0^s,0000164$	$0^s,0000169$

Ces deux valeurs diffèrent peu.

Il semble donc que l'on doit admettre la généralisation de la formule donnée plus haut qui consiste à passer de la surface à la capacité. L'importance de cette généralisation est évidente, puisqu'elle permet d'appliquer la loi à toute espèce de système.

Avant de terminer ce qui se rapporte à l'influence de la capacité sur la durée de l'oscillation, je donne ici les résultats d'une série d'expériences faites avec l'arc conducteur de 1400 mètres.

	Durée de l'oscillation.		
Nombre des bouteilles.	Observée.	Calculée.	Différence.
	s	s	
12	0,0000472	0,0000479	+ 7
10	0,0000435	0,0000441	+ 6
8	0,0000392	0,0000394	+ 2
6	0,0000338	0,0000341	+ 3
4	0,0000282	0,0000278	− 4
2	0,0000207	0,0000194	−13

Le sens des différences indique que la durée ne diminue pas aussi rapidement avec la capacité que cela résulte de la loi, car il est impossible de faire rentrer la dernière différence en particulier dans la limite d'erreur qui doit affecter le calcul basé sur des observations de capacité faites au moyen du galvanomètre.

Deux autres expériences, faites après avoir éliminé deux spirales du circuit dont la longueur était réduite à 1343 mètres ont donné :

	Durée de l'oscillation.	
Nombre des bouteilles.	Observée.	Calculée.
16	$0^s,0000504$	
2	$0^s,0000191$	$0^s,0000175$

Comme les différentes portions du fil étaient éloignées de plus de 1 mètre, leur action mutuelle était nécessairement très-faible, et il semble probable que la différence en question provient de l'électricité répartie sur la surface du fil, d'autant plus que la surface totale du fil de $1^{mm},35$ de diamètre n'est pas négligeable.

M. Siemens, dans un remarquable travail (*Pogg. Ann.*, t. CII, p. 108), a comparé la capacité d'un fil télégraphique aérien à celle d'un plateau en verre recouvert d'armures conductrices ; mais on ne peut faire une application directe de cette comparaison au cas précédent, car, indépendamment de la manière différente dont il faudrait introduire la capacité dans le calcul, les conditions des expériences sont trop différentes. Toutefois, une augmentation de la durée de l'oscillation résultant de l'électricité condensée à la surface du fil est vraisemblable et l'expérience suivante appuie cette vraisemblance.

On a disposé un conducteur en fil épais de cuivre de 5 mètres de long et tendu de façon à joindre un point du conducteur déjà mentionné de $161^m,3$ de long, situé à 70 mètres de l'armure extérieure avec cette même armure. Ce conduc-

teur, qui joignait ainsi le milieu de l'arc conducteur avec l'armure extérieure, n'était pas continu, et on a produit la discontinuité en interposant successivement 8 bouteilles et 4 bouteilles; dans un troisième cas, on a enlevé le conducteur. Comme le mouvement électrique doit avoir lieu beaucoup plus rapidement sur le fil court que sur la portion parallèle du circuit (des expériences qu'on donnera plus loin le montrent), il semble qu'on réalise ainsi pour une portion au moins du circuit des conditions semblables à celles où se trouve le long conducteur. En effet, une certaine quantité d'électricité se trouve dissimulée dans le circuit même, comme il pouvait en exister dans les spirales du long fil par l'action des parois et du sol, et l'expérience peut montrer dans quel sens cette condensation fait varier la durée de l'oscillation.

Nombre de bouteilles du conducteur discontinu.	Durée de l'oscillation pour la décharge de 8 bouteilles.
	s
8	0,0000331
4	0,0000322
0	0,0000314

Ainsi, *l'existence d'une certaine quantité d'électricité dissimulée sur le trajet de la décharge augmente la durée de l'oscillation.*

Les actions inductrices qui dépendent de la longueur et de la disposition de l'arc conducteur paraissent exercer sur cette durée une influence beaucoup plus importante que celle dont il vient d'être question.

On a augmenté, autant que le comportait l'espace dont on disposait, le développement en longueur du fil de $1^{mm},35$ de diamètre. Les résultats suivants ont été obtenus en employant 10 bouteilles et des longueurs variables du fil dont les diverses portions étaient distantes d'au moins 1 mètre.

Longueur de l'arc conducteur en mètres.	Durée de l'oscillation.
	s
5,16	0,00000132
15,26	0,00000312
25,26	0,00000410
45,26	0,00000601
65,26	0,00000753
85,26	0,00000845
115,26	0,00000935
180,3	0,00000131
317,0	0,00000177
445,3	0,00000227
1343,0	0,00000398 (1)

Il résulte de là que la durée de l'oscillation augmente d'une manière considérable avec la longueur du circuit, mais suivant une loi moins rapide que celle de la proportionnalité.

L'induction mutuelle de deux portions parallèles du conducteur augmente la durée si le courant les parcourt toutes deux dans le même sens, et la diminue dans le cas contraire. Pour évaluer cette action, on a disposé 75 mètres d'un arc conducteur de 105^{m},26 de longueur en deux parallélogrammes de 15^{m},50 sur 3^{m},50 placés parallèlement l'un à l'autre et à des distances variables.

Action inductrice des courants dirigés en sens contraires.

Distance des deux parallélogrammes.	Durée de l'oscillation.	Différences.
mm	s	
62	0,00000782	
125	0,00000813	31
253	0,00000850	37
500	0,00000878	28
1000	0,00000906	28

(1) La durée d'oscillation est déduite par la formule de celle qu'on a obtenue avec 16 bouteilles.

Il semble résulter de ces expériences que la durée de l'oscillation augmente en progression arithmétique lorsqu'on fait varier la distance des deux conducteurs dans lesquels les courants sont opposés suivant une progression géométrique. On n'a pas poussé plus loin la distance, parce qu'il n'aurait plus été possible de négliger, soit le changement de longueur, soit l'action inductrice des autres côtés des parallélogrammes.

L'expérience suivante démontre l'action mutuelle de deux portions de courants dirigés dans le même sens. On s'est servi de deux portions variables et rectilignes de l'arc conducteur de $105^{m},26$ de longueur qui avaient à elles deux 68 mètres.

Action inductrice de courants dirigés dans le même sens.

Distance des deux conducteurs.	Durée de l'oscillation.
mm	s
62	0,00001084
1000	0,00000986

On voit par là quelle action retardatrice doit exercer une spirale, et il n'est pas étonnant qu'on ait obtenu avec un fil n'ayant que $161^{m},3$ de longueur, mais presque tout entier roulé en 9 bobines, une durée de $0^{s},0000156$ en employant 2 bouteilles, ce qui donne par le calcul $0^{s},0000354$ avec 10 bouteilles.

Il résulte aussi de là que lorsque des portions du circuit sont à une distance mutuelle qui n'est pas supérieure à 1 mètre, leur action n'est pas négligeable, si du moins ces portions constituent une partie notable de l'arc total conducteur.

Les expériences pouvaient faire prévoir que l'on trouverait une action retardatrice en décomposant en deux conducteurs parallèles une portion notable du circuit, et, de plus, que cette action augmenterait à mesure que ces deux

conducteurs seraient plus rapprochés l'un de l'autre; cette action serait enfin maxima lorsque les deux conducteurs seraient en contact, ou, ce qui revient au même, n'en formeraient plus qu'un. Les résultats des expériences destinées à vérifier ces prévisions ne sont qu'approchés.

Longueur de l'arc conducteur.	Durée de l'oscillation.
$5^{m},3 + 30^{m}$	$0^{s},0000040$
$5,3 + \left\{\begin{matrix}30\\30\end{matrix}\right\}$	0,0000030
$5,3 + \left\{\begin{matrix}30\\30\\30\end{matrix}\right\}$	0,0000025
$5,3 + \left\{\begin{matrix}30\\30\\30\\30\end{matrix}\right\}$	0,0000024

Les nombres entre accolades servent à désigner les conducteurs juxtaposés.

Par la même raison qui fait que la durée diminue à mesure que l'on augmente le nombre des conducteurs de dérivation, on doit supposer que la vitesse du mouvement électrique augmente lorsque le diamètre d'un conducteur unique devient plus grand. Sur une longueur totale de $105^{m},26$, on a fait varier le diamètre de 100 mètres en tendant toujours le fil d'une manière aussi constante que possible; on a employé 10 bouteilles.

Diamètre du fil.	Durée de l'oscillation (1).
mm	s
2,55	0,0000096
1,35	0,0000099
0,70	0,0000103
0,35	0,0000108

Pour conclure de là que l'augmentation du diamètre diminue la durée, il faut savoir si cette diminution n'est pas un effet de la diminution de la résistance. Or on a trouvé que l'introduction dans le circuit de colonnes d'acide sulfurique dilué ou de fils de maillechort qui diminuent graduellement le nombre des oscillations n'a pas d'influence sensible sur leur durée. Une seule expérience suffira comme exemple : la décharge de 16 bouteilles au travers de l'arc de fermeture de $161^{m},3$, roulé presque entièrement en bobines, et en employant une colonne d'acide sulfurique, a donné une oscillation de $0^{s},0000442$; la plaque qu'on a obtenue ne présentait que sept divisions transversales, et l'on ne pouvait mesurer que cinq d'entre elles, tandis qu'avec le même arc, sans la colonne d'acide, la plaque dont il a déjà été question offrait vingt divisions très-nettes, et cependant la durée de l'oscillation était de $0^{s},0000446$ ne différant pas sensiblement, comme on le voit, de la valeur actuelle.

Pour faire voir aux yeux la diminution du nombre des oscillations résultant de l'accroissement de la résistance et les caractères distinctifs de la décharge continue, on trouvera à la *Pl. VII* les figures des images obtenues avec

(1) Tandis qu'avec le fil de $2^{mm},55$ de diamètre, l'image présentait environ trente oscillations, on ne pouvait pas distinguer plus loin que la huitième avec le fil de $0^{mm},35$ et le nombre de celles qui offraient de la netteté était encore moindre, de sorte que l'erreur sur la durée peut être assez notable.

16 bouteilles et l'arc de 1400 mètres, la vitesse de rotation du miroir étant à peu près constante.

Figures.		Résistances.
		m
15 (1)		0,044
16		0,020
17		0,016
18		0,005
19	circuit complétement métallique égal environ à	0,001

L'unité de résistance est une colonne d'acide sulfurique étendu, de densité 1,21 et de 1 millimètre de diamètre.

Chaque figure présente deux images obtenues simultanément, et la bande la plus étroite à gauche est produite par le passage de l'électricité entre deux sphères de zinc, la plus large à droite entre deux sphères de fer; la partie la plus large de l'étincelle est celle qui est du côté de l'armure intérieure.

En résumé, ces résultats permettent d'établir les principes du mécanisme de la décharge, rendent visible la décharge oscillatoire, et donnent quelques-unes des principales lois de ce phénomène. Il est presque superflu d'ajouter que l'existence de l'oscillation a été confirmée dans d'autres recherches, soit par d'autres observateurs, soit par moi-même.

ÉGALITÉ DES POUVOIRS ÉMISSIFS ET ABSORBANTS;

PAR M. F. DE LA PROVOSTAYE.

L'expérience est insuffisante pour établir dans toute sa généralité le principe de l'égalité des pouvoirs émissifs et

---

(1) Il faut observer que si l'on a réussi à reproduire par la photographie le caractère de la décharge continue, ce n'est qu'en employant de grandes masses d'électricité.

absorbants. A une température de 100 degrés ou n'en différant guère, on peut, d'une part, mesurer le pouvoir émissif d'un corps, et, d'autre part, observer ce que ce même corps réfléchit et par conséquent absorbe de la chaleur envoyée par un corps noir pris à cette même température. On a constaté par ce procédé que le principe est applicable à toutes les substances polies sur lesquelles a été tentée cette double détermination.

Dès qu'on veut opérer à une température élevée, il devient difficile de mesurer cette température, difficile de l'obtenir constante pour un même corps, difficile de la rendre égale dans deux corps différents ou dans deux parties d'une même substance recouvertes d'enduits différents. De là beaucoup d'incertitudes sur l'identité ou la non-identité de la chaleur rayonnée et de la chaleur absorbée. Jusqu'ici on s'est borné à montrer que le pouvoir émissif du platine est plus grand au rouge naissant qu'à 100 degrés, et que de même il réfléchit moins abondamment les rayons lumineux et par conséquent les absorbe en plus grande proportion.

Quant aux substances diffusantes, la méthode correcte que nous avons indiquée, M. P. Desains et moi, pour la détermination des pouvoirs absorbants (voir *Annales de Chimie et de Physique,* t. XXX, p. 431) est moins précise aux basses températures, et les difficultés énumérées plus haut subsistent aussi pour ces substances aux températures élevées. On sait seulement que, pour le borate de plomb, les pouvoirs émissifs et absorbants à 100 degrés sont à très-peu près égaux, et que l'un et l'autre diminuent rapidement quand les rayons émis ou absorbés deviennent en partie lumineux.

La théorie n'a rien appris relativement aux corps diffusants. MM. Poisson et Fourier en font complétement abstraction, et cela est peu surprenant, car en 1824 l'attention des physiciens eux-mêmes semblait s'être rarement portée de ce côté. Dans mon travail inséré aux *Annales de*

Chimie et de Physique, 3e série, t. LXVII, je dis explicitement qu'en ce moment cette question ne me paraît pas susceptible de solution. Quant à M. Kirchhoff, il ne fait pas mention des corps diffusants. A première lecture, et vu la généralité des énoncés, on pourrait penser que les rayons diffusés sont implicitement compris par lui dans les rayons désignés comme réfléchis. Je crois néanmoins qu'il n'en est rien; car il calcule, p. 171, § VIII (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXII), le temps nécessaire pour qu'un rayon, parti d'un élément noir, arrive du point (x_3, y_3) au point (x_4, y_4), après avoir subi dans l'intervalle un nombre quelconque de réflexions ou réfractions. Puis il ajoute (p. 172, lignes 1 et 2) que cette expression est *minimum*. Cette propriété du minimum ne s'applique évidemment pas aux rayons irrégulièrement réfléchis.

Ce qui a été démontré au § VIII sert à prouver au paragraphe X, p. 175 et suivantes, que la proposition relative à l'égalité des pouvoirs émissifs et absorbants est applicable aux corps *quelconques*. Si la remarque précédente n'est pas erronée, il faut ajouter une restriction et dire : *aux corps quelconques doués d'un pouvoir réflecteur régulier*.

Ce sont donc ces derniers corps exclusivement qui ont été l'objet des études ci-dessus citées. Dans toutes on part du même principe, à savoir : que dans une enceinte dont tous les points sont à même température, on peut, sans troubler l'équilibre, introduire un ou plusieurs corps pris aussi à même température. Cette identité du point de départ est pourtant plus apparente que réelle. M. Kirchhoff me paraît donner au principe une extension qu'il ne doit pas recevoir; et c'est cette opinion qui m'avait conduit (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII) à faire une objection à sa démonstration. Sa réponse insérée dans ces *Annales*, 3e série, t. LXVIII, ne m'a pas convaincu; et je lui demande la permission, dans l'intérêt de la science, de maintenir mon observation.

Je vais d'abord transcrire ici deux passages de Fourier

dans lesquels il explique comment il entend le principe de l'équilibre :

« Que l'on se représente une enceinte solide fermée de toutes parts, entretenue, par des causes extérieures quelconques, à une température constante C, commune à tous les points de cette enceinte. On place dans l'intérieur de ce vase fermé plusieurs corps qui peuvent différer entre eux par la forme et les dimensions, par la nature de la substance et par l'état des surfaces. L'équilibre des températures tend à s'établir de plus en plus entre tous ces corps, et c'est une conséquence manifeste du principe de la communication de la chaleur. En effet, deux molécules voisines, dont les températures sont d'abord différentes, exercent, conformément à ce principe, une action telle, que la particule la moins échauffée reçoit de l'autre une partie de la chaleur excédante; et cette chaleur communiquée finit toujours par être exactement proportionnelle à la différence des températures. Il résulte de ce partage continuel et de la température fixe du vase, que tous les corps qu'il renferme tendent continuellement à acquérir le même degré de chaleur.

» Si l'on suppose que la température C, commune à toutes les parties de l'enceinte solide, est aussi celle que l'on a donnée aux corps M, N, P placés dans l'espace que cette enceinte termine, il ne pourra survenir aucun changement, et chacun des corps conservera cette température primitive C. Mais si un ou plusieurs de ces corps avaient une température moindre que C, lorsqu'ils ont été apportés dans l'enceinte, ils s'y échaufferont progressivement, et après un certain temps ils auront acquis une température très-peu différente de C. Cette différence diminue de plus en plus, et devient plus petite que toute quantité donnée. Le même effet se produit en sens contraire si la température initiale des corps M, N, P surpasse celle de l'enceinte. Le fait général que l'on vient d'énoncer subsiste,

quel que soit l'état de diverses parties de la surface de l'enceinte; il suffit que tous les points aient une température commune et constante. Ce fait est indépendant de la nature et de la forme des corps M, N, P solides, liquides ou aériformes. La quantité de chaleur qui pénètre ces corps et le temps que chacun met à l'acquérir, diffèrent beaucoup, selon l'espèce des substances; mais leur température finale est la même; elle est nécessairement celle de l'enceinte. Cette considération de l'équilibre dans un vase fermé est le vrai fondement de la théorie mathématique de la chaleur rayonnante, et dérive, comme nous l'avons dit, du principe de la communication de la chaleur. C'est dans cette classe de phénomènes le fait le plus général et le plus constant que l'on ait observé. » (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXVII, p. 239.)

Un peu plus loin, p. 253 :

« Si une enceinte fermée, retenue à une température invariable, contient divers corps qui aient reçu cette même température ou qui l'aient acquise progressivement dans l'enceinte, l'équilibre a lieu, quel que soit l'état des diverses parties de la surface intérieure du vase ou des corps qu'il renferme. Nous admettons ce fait général comme *donné par les observations.* »

Dans la pensée de Fourier les corps M, N, P, auxquels le principe est applicable, sont des corps *réels*, susceptibles de se refroidir ou de s'échauffer, et d'approcher ainsi indéfiniment de l'état final qui est la température de l'enceinte. Il y a nécessairement communication de chaleur entre les corps en présence, puisque de cette communication même dérive l'équilibre. Enfin le principe est un principe *expérimental;* il a été ou il a pu être vérifié pour tous les corps auxquels on est en droit de l'appliquer.

Si au contraire on imagine un corps doué d'un pouvoir réflecteur absolu, c'est-à-dire un être fictif avec lequel la vérification soit impossible, et si on prétend que l'intro-

duction d'un pareil corps dans l'enceinte ne troublera pas l'équilibre, je me bornerai à dire que cela n'est aucunement prouvé. Il est clair qu'on étend le principe et que c'est uniquement par analogie qu'on le regarde comme applicable à un cas limite.

L'équilibre subsisterait-il si on introduisait dans l'enceinte un corps doué d'un pouvoir réflecteur absolu, d'un pouvoir absorbant nul et d'un pouvoir émissif inconnu? On n'est point obligé de répondre à une pareille demande. Un tel corps n'existe pas et ne peut pas exister ; il ne peut donc en être question quand il s'agit de l'équilibre dans les enceintes. Je sais qu'on étend quelquefois à un cas limite des propriétés qui n'ont pas été démontrées rigoureusement pour ce cas. Mais on ne doit le faire qu'avec beaucoup de circonspection, n'accepter les résultats qu'autant qu'ils sont en parfait accord avec le reste de la science. Il faut enfin que cette extension ne conduise à aucunes conséquences inadmissibles ou contradictoires.

Ici, de la supposition qu'un pareil corps ne trouble pas l'équilibre, on déduit que son pouvoir émissif est nul. Si cela est, ce corps pris à une température de 1000, de 10000 degrés, et introduit dans une enceinte glacée, ne l'échauffera pas, ne changera rien à son état. On conviendra que ceci heurte de front toutes les idées physiques et qu'il est dès lors permis de s'arrêter devant l'*extension hypothétique*.

Qu'un corps chaud, placé dans une enceinte à température plus basse, se refroidisse en émettant plus de chaleur qu'il n'en absorbe, c'est une loi, c'est un fait prouvé par les mêmes expériences que le fait de l'équilibre. Or, si on voulait, après avoir placé un corps doué d'un pouvoir réflecteur absolu dans une enceinte plus froide que lui, raisonner d'après la loi, elle indiquerait qu'il a un pouvoir émissif plus grand que zéro (valeur du pouvoir absorbant). On le voit donc, en appliquant à ce corps imaginaire deux prin-

cipes d'expérience bien établis, on arrive à deux conséquences contradictoires.

Les développements précédents me paraissent suffire pour faire naître bien des doutes et justifier bien des réserves.

Après avoir examiné le sens et les limites du principe fondamental de l'équilibre dans les enceintes, parlons des conséquences auxquelles il a conduit. L'une des principales est l'égalité des pouvoirs émissifs et absorbants. Je ne reviendrai pas sur les procédés divers suivis pour l'établir par MM. Poisson, Fourier, Kirchhoff et par moi-même, je rappellerai seulement que dans le Mémoire inséré aux *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. LXVII, j'ai indiqué, page 9 et suivantes, certaines difficultés graves tenant à la divergence des rayons qui ne paraissaient pas avoir été écartées par les trois physiciens que je viens de nommer. Le dernier n'en fait aucune mention; je ne vois pas qu'il les ait abordées dans son Mémoire. Ces difficultés, j'ai tenté de les résoudre; les physiciens jugeront si j'ai réussi.

Il me reste à reproduire les observations faites sur mon travail par M. Kirchhoff. Voici ses propres paroles :

« Quant à la démonstration que l'auteur propose pour remplacer la mienne, on peut d'abord lui reprocher de ne pas avoir la même généralité et de s'appuyer inutilement sur le résultat d'expériences qui, par leur nature, ne présentent pas le caractère d'une grande précision. Mais l'objection principale qu'on doit lui adresser est la suivante :

» M. de la Provostaye considère une enceinte d'égale température dont un seul élément ω est doué d'un pouvoir réflecteur, tandis que tous les autres sont noirs. Suivant lui, l'équilibre de la chaleur exige que la quantité de chaleur qui, en partie par émission, en partie par réflexion est envoyée de l'élément ω à un autre élément de l'en-

ceinte ω', soit égale à la quantité de chaleur qui est envoyée de ω' à ω. Ce principe constitue l'axiome sur lequel M. de la Provostaye base sa démonstration. Mais on serait tout aussi bien en droit de prendre pour axiome le principe même de l'égalité des pouvoirs émissifs et absorbants qu'il s'agit de démontrer, car, à priori, l'un n'est pas plus évident que l'autre. »

Il est vrai, pour écarter la difficulté relative à la divergence des rayons, j'ai demandé qu'on eût recours *une seule fois* à l'expérience. Au lieu d'*un* on a vingt systèmes de déterminations pour des corps différents. Sans doute elles n'ont pas une précision géométrique, mais chacune prise à part suffit, et toutes s'accordent à donner le même résultat. Cet accord est rassurant. Quant à l'utilité du recours à l'expérience, si, comme je le crois, la difficulté n'avait pas été résolue autrement, je ne saurais la regarder comme inutile.

Passons à l'objection principale de M. Kirchhoff. Dans les conditions posées, l'échange de chaleur entre ω et ω' se fait effectivement comme je l'ai indiqué. Ce n'est point un axiome, c'est une simple *conséquence prouvée*. En effet, dans une enceinte dont tous les éléments sont noirs sauf un seul ω, doué de pouvoir réflecteur, quand l'équilibre existe :

1° Un élément noir quelconque ω' envoie vers l'*enceinte entière* une quantité de chaleur égale à celle qu'il reçoit. (Principe de l'équilibre.)

2° Ce même élément noir ω' envoie vers la portion noire de l'enceinte précisément autant qu'il en reçoit.

(Ceci a été démontré § 2 du Mémoire en question.)

3° Donc, par une simple soustraction, on voit que ω' envoie vers ω précisément autant qu'il en reçoit par émission et par réflexion.

SUR LE SESQUIOXYDE DE FER ATTIRABLE A L'AIMANT;

PAR M. F. MALAGUTI.

En compulsant d'anciens écrits relatifs à l'eau minérale de Dinan, je fus frappé d'une observation de Chiffoliau, faite en 1778, sur le dépôt laissé par cette eau soumise à l'évaporation. Suivant ce médecin, le dépôt ocracé était attirable à l'aimant. Je fus frappé, dis-je, de cette remarque, car l'observation plus récente de M. Sarzeau sur la production d'oxyde magnétique ordinaire, par l'ébullition d'une solution aqueuse de bicarbonate de protoxyde de fer, devenait à mes yeux une simple confirmation d'une observation semblable, vieille de quatre-vingts ans.

En vérifiant le fait avancé par Chiffoliau, je trouvai qu'effectivement le dépôt ocracé était magnétique (1), mais seulement après avoir été calciné, et je fus surpris de ne pas y trouver la moindre trace de protoxyde de fer, ni de fer métallique. Le dépôt était composé de 80 pour 100 de sesquioxyde de fer tant soit peu arsénié et phosphaté, de silice gélatineuse et d'une faible quantité de chaux et de magnésie.

Un dépôt ocracé recueilli par mon ami et collègue, M. Dupré, dans le lit où coule une source ferrugineuse, en Lalleu-Saint-Juin (Ille-et-Vilaine); un autre dépôt également ocracé, recueilli par moi-même dans le parc de M. le marquis de Préaulx (Maine-et-Loire), me présentèrent le même phénomène, qui me parut difficile à expliquer.

Je fis part de cette observation à mon collègue, M. Lallemand, qui s'empressa de passer en revue tous les échan-

---

(1) Par le mot *magnétique* j'entends seulement désigner la propriété d'être attirable à l'aimant.

tillons de sesquioxyde de fer qu'il possédait : il réussit à en trouver un d'une pureté extrême qu'il avait préparé lui-même, sans se rappeler exactement par quel procédé, et qui devenait énergiquement attirable à l'aimant après avoir été déshydraté par une légère calcination.

Dès ce moment, toute incertitude cessa, et je restai convaincu de l'existence d'un oxyde ferrique artificiel magnétique et provenant de fer oxydé, hydraté, amorphe et non magnétique par lui-même. Je dois insister sur cette particularité, car dès 1858 M. Robbins avait observé que l'oxyde ferroso-ferrique conservait la propriété d'être attiré par l'aimant après avoir été suroxydé au moyen de la déflagration avec le salpêtre ; M. Pelouze, depuis plusieurs années, avait remarqué de son côté qu'en grillant du fer très-divisé, jusqu'à complète suroxydation, on obtenait un sesquioxyde que l'aimant attirait avec énergie. D'ailleurs, Beudant et M. Delesse ont mis hors de doute, depuis très-longtemps, le magnétisme du fer oligiste très-pur ; mais cette propriété paraît se rattacher à l'état cristallin de la substance, et les résultats obtenus par M. Pelouze et par M. Robbins ont eu pour point de départ des substances douées d'un magnétisme considérable.

L'observation qui forme le sujet de ce travail se rapporte, au contraire, à des composés ferreux, hydratés, amorphes, non attirables à l'aimant, et qui le deviennent par une légère calcination.

C'est donc moins sur le sesquioxyde de fer magnétique que j'appelle l'attention des physiciens et des chimistes, que sur certaines circonstances de sa production, circonstances qui me paraissent ne pas avoir encore été observées.

Mes premiers essais pour préparer à volonté du sesquioxyde de fer attirable à l'aimant, au moyen de substances non magnétiques, furent complétement infructueux ; mais je ne tardai pas à reconnaître l'inutilité de chercher cet

oxyde parmi ceux qu'on peut tirer des persels de fer. En effet, ayant observé que le sesquioxyde de fer attirable à l'aimant perdait cette propriété non-seulement à la suite d'une calcination prolongée à une haute température, mais en le dissolvant dans un acide, il était évident pour moi qu'il ne pouvait exister à l'état magnétique dans les sels de peroxyde de fer.

Ce raisonnement me mit dans la bonne voie, car ayant traité par de l'ammoniaque une dissolution de protosulfate de fer, j'en obtins un protoxyde de fer hydraté qui abandonné à l'air se suroxyda sans devenir anhydre : une fois desséché, ce peroxyde n'était nullement magnétique, mais il le devint dès qu'on le calcina à la chaleur d'une lampe ordinaire.

Pour éloigner toute crainte qu'un peu de protoxyde de fer échappé aux réactifs n'eût donné naissance à de l'oxyde ferroso-ferrique, je déflagrai le produit avec du chlorate de potasse, sans que son magnétisme éprouvât une diminution sensible.

Un pareil résultat ayant été obtenu presque simultanément par M. Lallemand, le procédé que je cherchais me parut incontestablement trouvé.

D'autres expériences étaient néanmoins nécessaires pour formuler, d'une manière générale, les conditions où se manifeste cette modification du sesquioxyde de fer.

Avant tout, j'ai examiné un bicarbonate de protoxyde de fer, qui avait été préparé en versant à froid du bicarbonate de soude dans une dissolution de protosulfate de fer. Le dépôt avait été lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne continssent plus d'acide sulfurique; ensuite il avait été desséché dans une atmosphère confinée, en présence d'acide sulfurique, et finalement déposé dans un flacon non hermétiquement fermé où il était resté pendant plusieurs années. Dans cet intervalle de temps, sa couleur vert-olive était devenue fauve; il avait conservé la propriété de faire effer-

vescence au contact des acides, mais une grande partie de son protoxyde s'était suroxydée. Dans cet état, il n'était pas attirable à l'aimant, mais calciné à là lampe il le devenait, en prenant une couleur rouge-violette, sans conserver la moindre trace de protoxyde de fer.

On sait que le protoacétate de fer, étant abandonné à l'air, se transforme en une matière noire poisseuse qui, mise en contact avec une grande quantité d'eau, finit par s'y dissoudre, en mettant toutefois en liberté du sous-acétate de peroxyde de fer hydraté insoluble. Ce sous-sel, dans lequel les réactifs ne décèlent pas de protoxyde de fer, étant calciné à l'air, laisse pour résidu un colcotar magnétique et absolument pur.

On arrive encore au même résultat, si l'on calcine modérément, mais assez pour brûler leur matière organique, soit de l'oxalate, soit du tartrate, soit du citrate de protoxyde de fer.

Puisque, pour avoir du sesquioxyde de fer magnétique, il n'est pas nécessaire que le protoxyde de fer se suroxyde à l'état de liberté, et même qu'il se suroxyde avant la calcination, j'ai pensé que le sous-sulfate de peroxyde de fer hydraté, qui se dépose d'une dissolution aqueuse de protosulfate exposée à l'air, aussi bien que le dépôt ocracé auquel donne naissance une dissolution de protochlorure de fer conservée dans un vase ouvert, devaient devenir magnétiques à la suite de la calcination ; mais l'expérience m'a montré le contraire.

Ce résultat négatif m'a surpris ; car quand même la présence de l'acide sulfurique aurait déterminé la formation d'un peu de colcotar ordinaire, on ne voit pas pourquoi il ne se serait pas formé simultanément du sesquioxyde magnétique. N'y a-t-il pas là du sesquioxyde de fer hydraté provenant de la suroxydation du protoxyde?

J'en dirai autant pour le depôt jaune qui se forme dans une dissolution aqueuse de protochlorure de fer exposée à

l'air. Quand même ce dépôt contiendrait du chlore, il ne renferme pas moins du peroxyde de fer hydraté. Pourquoi donc, soumis à la calcination, ne devient-il pas magnétique ?

J'ai cru que la différence des résultats tenait à ce que tous les composés ferreux que j'étais parvenu à convertir en sesquioxyde attirable à l'aimant contenaient des principes carbonés, tels que : acides crénique, carbonique, oxalique, acétique, tartrique, citrique, tandis que ni le sous-sulfate de sesquioxyde de fer, ni le peroxychlorure de fer n'en étaient pourvus.

Il est vrai que le peroxyde hydraté provenant de la suroxydation spontanée du protoxyde de fer rendu libre par l'ammoniaque ne contient pas non plus de principes carbonés, mais en revanche il renferme de l'ammoniaque, ainsi que je m'en suis assuré par un essai direct, indépendamment de ce que l'on sait que le protoxyde de fer, qui se suroxyde à l'air, détermine toujours la formation d'ammoniaque, dont il condense une partie en s'y combinant : or ce corps pourrait bien jouer un rôle équivalent à celui du carbone, car dans les deux cas le fer oxydé se trouverait aux prises avec des principes que la chaleur rendrait réducteurs.

Cette hypothèse m'a déterminé à essayer, mais sans succès, de développer du magnétisme dans le sous-sulfate de peroxyde de fer, en le chauffant successivement dans une cornue, et puis à l'air libre, après l'avoir intimement mêlé avec un peu de substance organique. Si l'expérience avait réussi, j'en aurais conclu que la présence du carbone, pendant la calcination, pouvait être la cause prépondérante, sinon unique, de la manifestation du magnétisme dans l'oxyde ferrique. En d'autres termes, je me serais demandé s'il n'aurait pas été possible qu'une très-légère carburation, *une sorte d'aciération*, eût donné au sesquioxyde de fer la propriété de devenir attirable à l'aimant. Mais l'expérience

n'ayant pas réussi, plutôt que d'abandonner l'hypothèse de l'influence du carbone, je me suis expliqué l'insuccès en admettant que si le carbone des substances organiques joue un rôle, cela doit être dans des conditions toutes différentes de celles que présente un simple mélange.

Plus heureuse a été l'expérience que j'ai tentée pour appuyer la supposition que l'azote peut remplacer le carbone pour modifier moléculairement l'oxyde de fer.

Si l'azote, me suis-je dit, a la faculté de modifier moléculairement le protoxyde de fer de manière à rendre magnétique, la chaleur intervenant, le sesquioxyde qui en proviendra, la rouille ordinaire, qui est toujours ammoniacale, doit donner, après avoir été calcinée, du sesquioxyde de fer attirable à l'aimant. C'est ce qui a lieu.

Une barre de fer fortement oxydée à l'air m'a fourni une rouille qui, une fois épurée au moyen d'un fort aimant et rendue insensible à l'action de cet instrument, y est devenue au contraire énergiquement sensible après avoir été légèrement calcinée, quoique dans cet état elle ne contînt pas la moindre trace de protoxyde de fer.

Un autre essai, qui en réussissant devait porter un fort appui à l'hypothèse de l'influence de l'azote sur la modification du sesquioxyde de fer, m'avait été suggéré par M. Lallemand. Voici le raisonnement qui lui en avait donné l'idée. Si le protoxyde de fer qui se suroxyde à l'air devient magnétique par la calcination, grâce à l'ammoniaque qu'il renferme, le protoxyde de fer qui sera mis en liberté par de la potasse et qui se suroxydera dans une atmosphère confinée d'oxygène pur, ne pourra pas devenir magnétiqne, ne contenant pas d'ammoniaque.

Le résultat de l'expérience n'a pas répondu à l'attente, mais il m'a permis de faire une observation qui ne me paraît pas sans intérêt. Le protoxyde de fer, mis en liberté par la potasse, se suroxyde par l'action de l'air; mais au lieu de devenir sesquioxyde, ainsi qu'il le ferait s'il était

mis en liberté par l'ammoniaque, il devient *oxyde ferroso-ferrique*, ou oxyde magnétique normal : vient-on à le calciner, il passe à l'état de sesquioxyde pur, mais il reste attirable à l'aimant, ce qui est conforme aux anciennes expériences de M. Robbins.

A vrai dire, l'observation du chimiste anglais semblerait donner l'explication des phénomènes qui forment le sujet de ce travail. On conçoit, en effet, que les sels organiques ferreux, étant soumis à la calcination, laissent un résidu de sesquioxyde de fer magnétique, puisque les premières portions de protoxyde qui se suroxydent se combinent avec du protoxyde non encore altéré, et forment ainsi de l'oxyde magnétique normal, que la chaleur amènera à l'état de sesquioxyde sans lui ôter son magnétisme. Mais on ne peut pas en dire autant pour les composés qui ne contiennent que du sesquixode de fer hydraté au moment où on les soumet à la calcination. Ces derniers composés, il est vrai, renferment généralement de l'ammoniaque, et l'on sait que cette substance, lorsqu'elle agit à chaud sur le sesquioxyde de fer, le fait passer à l'état d'azoture de fer, corps non-seulement très-attirable à l'aimant par lui-même, mais qui peut devenir oxyde ferroso-ferrique à la suite d'une calcination suffisamment prolongée. Néanmoins, l'expérience suivante montre que, tout en admettant que les choses se passent ainsi, elles ne peuvent pas non plus rendre compte du phénomène qui nous occupe.

Après avoir constaté que de l'hydrate de protoxyde de fer suroxydé à l'air et bien lavé contenait $\frac{5}{10000}$ d'ammoniaque, pouvant donner naissance, sous l'influence de la chaleur, à $\frac{204}{10000}$ d'oxyde ferroso-ferrique, j'ai composé un mélange de peroxyde de fer inerte et d'oxyde ferroso-ferrique dans les proportions précédentes. Ce mélange a été dissous dans l'acide chlorhydrique et puis versé immédiatement dans de l'eau alcaline. Le dépôt qui s'est formé a été soigneusement lavé et desséché; soumis à une légère

calcination, il est resté sans action sur l'aimant, quoique les réactifs y indiquassent la présence du protoxyde de fer.

On voit donc que la présence de quelques traces d'ammoniaque, pas plus qu'une petite quantité d'oxyde ferroso-ferrique, ne peut pas être la cause de la propriété qu'acquièrent certaines substances ferreuses de devenir attirables à l'aimant après être passées à l'état de sesquioxyde de fer.

La cause du phénomène devra-t-elle être attribuée à la déshydratation? Mais, dans ce cas, pourquoi tous les peroxydes de fer hydratés ne deviendraient-ils pas magnétiques après avoir été calcinés? D'ailleurs, il est certain que les sesquioxydes de fer attirables à l'aimant perdent cette propriété dès qu'on les dissout dans un acide d'où on peut cependant les tirer à l'état d'hydrates.

La propriété qu'a l'oxyde ferroso-ferrique de conserver son magnétisme même après avoir été suroxydé par calcination à l'air, ne pouvant pas servir à expliquer d'une manière générale tous les cas de production de sesquioxyde de fer attirable à l'aimant; d'un autre côté, étant bien établi que toutes les fois que le protoxyde de fer hydraté se suroxyde spontanément à l'air, en devenant ammoniacal, ou toutes les fois qu'il se trouve à l'état de combinaison avec un acide organique, il devient magnétique à la suite d'une légère calcination, ne pourra-t-on pas encore une fois se demander si, par leur *contact chimique*, l'azote et le carbone ne modifieraient pas moléculairement le protoxyde de fer de telle sorte que ce composé, en passant à l'état de sesquioxyde de fer anhydre, par l'action de la chaleur, se trouvât pourvu d'une certaine quantité de magnétisme? Viendrait-on à détruire, soit par une température très-élevée, soit par la salification, cette modification moléculaire, le magnétisme disparaîtrait.

Quoi qu'il en soit de cette théorie, toujours est-il que l'existence d'*un sesquioxyde de fer*, *pur*, *magnétique et*

provenant de substances ferreuses, amorphes, hydratées et non magnétiques ne peut pas être révoquée en doute; les moyens à l'aide desquels on peut préparer ce curieux produit sont :

1° La calcination à l'air de protosels de fer à acide organique;

2° La calcination à l'air du carbonate de protoxyde de fer spontanément suroxydé;

3° La calcination à l'air du protoxyde de fer rendu libre par les alcalis et suroxydé ensuite par l'action de l'air;

4° La calcination à l'air de la rouille non attirable à l'aimant;

5° La calcination à l'air des dépôts ocracés des eaux ferro-carbonatées, ou de certains carbonates de fer naturels, hydratés et amorphes (1).

Peu de temps après avoir communiqué un résumé de ces recherches à l'Académie des Sciences (25 août 1862), M. de Luca émit l'opinion que les oxydes ferriques préparés par mes procédés n'étaient attirables à l'aimant qu'autant qu'ils renfermaient du protoxyde de fer, et qu'une fois dépourvus des dernières traces de ce composé, tout carac-

---

(1) M. Massieu, ingénieur des Mines et professeur de Géologie à la Faculté des Sciences de Rennes, a bien voulu m'offrir un échantillon de fer peroxydé, que lui-même avait trouvé dans les minières de la lande de Paimpont (Ille-et-Vilaine). Une fois cassé, cet échantillon a présenté une cavité où se trouve une masse blanche terreuse, assez compacte, non adhérente aux parois qui l'emprisonnent, et dont la forme est à peu près celle d'un cylindre un peu recourbé. Cette substance blanche jaunit à l'air, en se transformant en sesquioxyde de fer; mais tant qu'elle conserve sa blancheur, elle a la composition d'un carbonate hydraté de protoxyde de fer. Vient-on à la calciner légèrement ou à la déflagrer avec du chlorate de potasse, peu importe qu'elle se trouve à l'état de carbonate ou à l'état de sesquioxyde, elle se transforme en oxyde ferrique attirable à l'aimant.

Les parois de la cavité sont formées de peroxyde de fer pur, qui, par la calcination, ne devient pas magnétique.

Cet échantillon, vraiment remarquable, présente donc le cas d'une substance ferreuse pouvant devenir magnétique, emprisonnée dans une autre substance ferreuse qui ne le devient pas.

tere magnétique disparaissait. Je réfutai l'opinion du chimiste italien, en faisant remarquer que les réactifs les plus sensibles n'accusaient point dans mes oxydes ferriques la présence du protoxyde de fer, et qu'en y admettant même des traces de ce protoxyde, on ne voyait pas comment ces faibles traces auraient pu être la cause du magnétisme souvent énergique de quelques-uns de mes produits. Je puis aujourd'hui ajouter à mes réfutations du 12 octobre 1862 celles qui découlent d'expériences faites sous mes yeux, avec autant de soin que d'habileté, par M. Lallemand, et dont un extrait se trouve consigné dans la *Revue des Sociétés savantes*, livraison du 29 mai 1863, p. 310. Cet habile physicien, après avoir constaté que le pouvoir magnétique d'un sesquioxyde de fer très-pur, préparé par lui-même, en laissant exposé à l'air du protoxyde de fer hydraté précipité de son sulfate à l'aide de l'ammoniaque, était, sous le même poids, presque égal à celui de l'oxyde ferroso-ferrique; après avoir remarqué que l'oxyde ferrique inerte et l'oxyde ferrique magnétique, chauffés tous les deux à la même température (300 degrés) présentent des aspects très-différents, puisque l'oxyde inerte a la couleur du phosphore amorphe très-divisé, tandis que l'oxyde attirable présente une teinte rouge-brique un peu claire; après ces observations préalables, M. Lallemand, dis-je, a déterminé la densité respective des deux oxydes, et il a trouvé que celle de l'oxyde non magnétique est, en moyenne, de 4,784 à + 15 degrés, et que celle de l'oxyde attirable est de 4,686 et même moins pour quelques échantillons. Ces deux densités deviennent à peu près identiques, et présentent une moyenne de 5,144, si on chauffe les deux oxydes jusqu'au rouge vif. Une variation aussi considérable dans la densité a fait croire à M. Lallemand qu'elle devait déterminer une variation appréciable dans la capacité calorifique. C'est ce que l'expérience a confirmé. Voici les nombres obtenus par M. Lallemand, en opérant dans

des conditions identiques sur les deux oxydes et sur les produits de leur calcination au rouge vif :

Capacité calorifique.

Oxyde non attirable desséché à 300 degrés...	1°... 0,1864 2°... 0,1862	moyenne = 0,1863
Oxyde fortement attirable desséché à 300 d.	1°... 0,1788 2°... 0,1800	moyenne = 0,1794
Oxyde non attirable chauffé au rouge vif.........		= 0,1734
Oxyde attirable chauffé au rouge vif..............		= 0,1730
Capacité du colcotar ordinaire suivant M. Regnault...		= 0,1736

D'après ces résultats il est impossible de ne pas reconnaître dans l'oxyde ferrique magnétique un état moléculaire qui le distingue de l'oxyde ferrique ordinaire, et qui est tout à fait indépendant de la présence accidentelle de quelques traces de protoxyde de fer que les réactifs les plus sensibles ne signalent même pas.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur des combinaisons du silicium avec l'oxygène et l'hydrogène; par M. F. Wöhler (1).

Les corps qui font l'objet de ce Mémoire prennent naissance avec une combinaison de calcium et de silicium; il convient donc d'indiquer d'abord le mode de préparation et la composition de cette combinaison.

On l'obtient en fondant ensemble un mélange de silicium, de chlorure de calcium et de sodium. Les proportions les plus convenables paraissent être 20 grammes de

(1) Communiqué par l'auteur.

silicium cristallisé (1), 200 grammes de chlorure de silicium fondu, 46 grammes de sodium.

On procède de la manière suivante. Le silicium finement broyé est mélangé intimement avec le chlorure de calcium pulvérisé dans un mortier chaud. On introduit le mélange dans une éprouvette sèche et chaude, on y ajoute du sodium qu'on coupe rapidement en petits morceaux, puis on agite le tout de manière à mélanger les matières et à empêcher autant que possible l'oxydation du sodium. Pendant ce temps, on chauffe au rouge, dans un bon fourneau à vent, un creuset de Hesse. Au fond de ce creuset on dépose une certaine quantité de chlorure de sodium préalablement chauffé au rouge, et au-dessus on place l'autre moitié du sodium; puis on y verse rapidement, et en une seule fois, le mélange, au-dessus duquel on dispose une couche de chlorure de sodium préalablement fondu et pulvérisé. Après avoir tassé le contenu du creuset, on couvre celui-ci et on renforce le feu. Le mieux est d'alimenter le foyer avec un mélange de coke et de charbon de bois. Lorsqu'on ne voit plus la flamme jaune du sodium se faire jour sous le couvercle, on entretient encore le feu pendant une demi-heure, de manière à élever la température jusqu'à la fusion de la fonte. Après le refroidissement on casse le creuset. Lorsque l'opération a bien réussi, on trouve le siliciure de calcium fondu en un seul culot qu'il est très-facile de détacher des scories. On le conserve dans un vase sec et bien bouché.

Le siliciure de calcium ainsi obtenu possède les propriétés suivantes. Il est d'un gris de plomb; il est doué de l'éclat métallique. Sa texture est à grandes lamelles. A la surface

---

(1) En raison du prix peu élevé de l'aluminium, le procédé de préparation le plus convenable du silicium consiste à fondre ensemble 1 partie d'aluminium avec 5 parties de verre pulvérisé et environ 10 parties de cryolithe. Le culot noir obtenu est pulvérisé, épuisé par l'acide chlorhydrique, et le silicium qui reste est finalement traité par l'acide fluorhydrique.

des masses fondues, on observe des faces cristallines brillantes. Quelques grains plus petits montrent des faces qui font présumer une forme hexagonale. Exposées à l'air, ces masses finissent par se désagréger en lamelles brillantes possédant l'apparence du graphite.

Cette désagrégation s'accomplit au bout de quelques heures sous l'eau, avec un dégagement faible mais persistant d'hydrogène. L'eau prend une réaction alcaline et renferme alors de la soude, de l'hydrate de chaux et une petite quantité de chlorure de calcium. Après cette transformation la matière a augmenté de poids. Elle donne maintenant, à l'analyse, une perte considérable provenant de l'oxygène qu'une portion du silicium et du calcium ont absorbé avec de l'eau, pour former une combinaison oxydée que l'eau n'enlève pas complétement.

L'acide azotique, même fumant, n'attaque pas le siliciure de calcium, fait qu'on pouvait prévoir d'après l'observation de M. Bunsen, que le calcium reste inaltéré dans l'acide azotique. Mais il n'en est plus de même lorsqu'on agit sur du siliciure délité dans l'eau; dans ce cas, cet acide extrait de la chaux, sans cependant que les lamelles perdent leur éclat. Lorsqu'on les lave ensuite, et qu'après les avoir séchées on les chauffe dans un tube, elles dégagent de l'hydrogène, preuve qu'elles renferment la combinaison oxydée du silicium qui sera décrite plus loin.

Mais la propriété la plus remarquable du siliciure de calcium est d'être attaqué par l'acide chlorhydrique avec un dégagement abondant d'hydrogène et avec formation d'un corps orangé. L'acide sulfurique étendu et même l'acide acétique agissent comme l'acide chlorhydrique, et l'acide fluorhydrique avec plus d'énergie encore. En employant ce dernier acide, on obtient pareillement la substance jaune; mais celle-ci blanchit rapidement dans ce cas et disparaît.

Le siliciure de calcium ne s'altère point lorsqu'on le chauffe dans un courant de vapeur d'eau.

Indépendamment de ses éléments constitutifs principaux, le siliciure de calcium renferme du sodium et, lorsque les matériaux employés dans sa préparation n'étaient pas purs, des quantités variables d'aluminium, de magnésium, de fer. Il contient toujours du silicium libre, qui possède évidemment la propriété de se dissoudre dans la masse fondue, comme dans l'aluminium et le zinc, et de se séparer à l'état cristallin par le refroidissement.

Voici la composition de cinq échantillons de siliciure de calcium :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Silicium libre......	6,68	17,92	65,24	65,65	8,63
Silicium combiné...	52,16	46,58	19,19	14,55	51,98
Calcium.........	34,51	28,84	13,41	9,53	34,89
Magnésium........	2,48	0,58	0,17	2,19	0,67
Sodium...........	1,01	3,35	0,39	0,73	0,54
Aluminium.......	0,22	0,31	0,50	3,16	0,59
Fer..............	1,22	0,51	0,30	2,19	2,11
	98,28	98,14	99,20	98,00	99,41

Les différences notables que l'on remarque dans ces analyses, en ce qui concerne la quantité de silicium libre, paraissent dues à des circonstances fortuites et à l'inégalité de la température que l'on ne parvient à régler que dans une certaine mesure.

La combinaison principale contenue dans toutes ces masses est évidemment le siliciure de calcium, qu'on trouve disséminé par fusion dans les autres corps. La proportion relative de calcium et de silicium se rapproche, en général, du rapport atomique exprimé par la formule

$$CaSi^2 \ (1).$$

Un tel siliciure de calcium renfermerait en 100 parties :

Calcium.............	41,7
Silicium.............	58,3

(1) Si = 14.

Ce n'est qu'avec cette composition que s'accordent le mode de formation et la composition du corps jaune qui va être décrit et qui sera désigné sous le nom de *silicon*.

Silicon. — Pour le préparer, on opère de la manière suivante. Du siliciure de calcium concassé ou délité par l'action de l'eau est traité par l'acide chlorhydrique, dans un vase plongeant dans l'eau froide. Il se dégage aussitôt de l'hydrogène, et le siliciure de calcium est converti peu à peu en silicon. On abandonne la masse, pendant plusieurs heures, dans un endroit obscur, en agitant fréquemment jusqu'à ce que tout dégagement de gaz ait cessé. On l'étend ensuite de six à huit fois son volume d'eau; puis on filtre à l'abri de la lumière, on comprime le filtre et on dessèche le silicon sous la machine pneumatique, dont on recouvre la cloche avec une étoffe noire.

Le silicon est coloré en jaune-orangé foncé. Il est formé par de petites lamelles jaunes transparentes qui constituent sans doute des pseudomorphoses de siliciure de calcium cristallisé. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, le chlorure de silicium, le chlorure de phosphore, le sulfure de carbone. Lorsqu'on le chauffe à l'air, il prend une couleur orangée plus foncée. Porté à une température plus élevée, il s'enflamme et brûle avec une faible détonation et en lançant des étincelles : il reste de l'acide silicique qui est coloré en brun par du silicium amorphe. Lorsqu'on le chauffe à l'abri du contact de l'air, il dégage de l'hydrogène et laisse un mélange d'acide silicique et de silicium amorphe, sous forme de lamelles brillantes d'un brun noir. Le dégagement d'hydrogène ne cesse que lorsque la matière a été portée au rouge vif. Lorsque le silicon a été préparé avec un acide qui n'est pas tout à fait concentré, il renferme à l'état de mélange la combinaison incolore qui sera décrite ci-après. Sa couleur est alors plus claire, et il décrépite lorsqu'on le chauffe dans un tube, en dégageant de l'hydrogène silicié spontanément inflammable. Cette décomposi-

tion du silicon par la chaleur commence déjà à 100 degrés, même au sein de l'eau. Lorsqu'on le chauffe avec de l'eau à 190 degrés, il se convertit rapidement et complétement en paillettes blanches d'acide silicique pur; le tube renferme de l'hydrogène comprimé.

L'action de la lumière sur le silicon est très-intéressante. Dans l'obscurité, on peut le conserver sans altération, même à l'état humide; mais à la lumière diffuse il blanchit rapidement avec dégagement d'hydrogène. Lorsqu'on l'expose à l'insolation, sous une couche d'eau, il commence instantanément à dégager de l'hydrogène et ce dégagement une fois commencé continue, comme une sorte de fermentation, jusqu'à ce que la matière soit devenue complétement blanche. Cette transformation s'accomplit d'autant plus rapidement que le silicon était plus pur; elle est terminée au bout de quelques heures, lorsqu'on emploie quelques grammes de silicon.

Le silicon n'est attaqué ni par le chlore ni, même à chaud, par les acides azotique et sulfurique. L'acide fluorhydrique s'échauffe avec lui; la matière s'élève à la surface, blanchit et finit par disparaître.

L'action des alcalis sur le silicon est caractéristique : il est transformé immédiatement en acide silicique avec un vif dégagement d'hydrogène.

L'ammoniaque même très-étendue accomplit cette transformation. Les carbonates alcalins agissent plus lentement.

Le silicon exerce une action réductrice énergique sur les solutions de divers métaux. Il noircit rapidement dans la solution d'un sel de cuivre ou d'argent. Il brunit dans le chlorure d'or. Il donne immédiatement des précipités pulvérulents noirs, dans les solutions de chlorure de palladium et d'acide osmique, lorsqu'on ajoute un alcali. Il précipite une poudre d'un violet noir d'une solution de chlorure d'or rendue alcaline avec l'hydrate de soude. Tous ces corps noirs paraissent être des silicates d'oxydule. Il précipite

immédiatement le plomb, sous forme d'un précipité gris, d'une solution d'oxyde de plomb dans la soude. C'est l'hydrogène naissant qui paraît exercer ces actions réductrices avec le concours de l'alcali.

Le silicon est un composé de silicium, d'hydrogène et d'oxygène.

Pour l'analyser on a mis à profit la facilité avec laquelle il se décompose par l'ammoniaque. La substance séchée dans le vide, à l'obscurité, a été convertie en acide silicique, à l'aide de l'ammoniaque étendue; la masse a été évaporée à siccité, au bain-marie, chauffée, puis traitée par l'eau. Après avoir séparé par le filtre le mélange d'acide silicique et de silicium libre, on extrait l'acide silicique à l'aide de l'acide fluorhydrique et on détermine le poids du silicium libre. Le dosage de l'hydrogène a été fait par M. Beilstein, par calcination avec de l'oxyde de cuivre.

Six analyses de silicon, provenant de différentes préparations, ont donné les résultats suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Silicium....	67,13	67,78	68,48	68,27	70,75	70,64
Hydrogène..	2,48	2,55	2,39	»	»	»
Oxygène....	30,39	29,67	29,13	»	»	»

Les quatre premières analyses ne s'accordent, avec vraisemblance, qu'avec la formule

$$Si^8H^4O^6$$

qui exige :

Silicium............	68,29
Hydrogène..........	2,44
Oxygène............	29,27

D'après cette formule, la combinaison devrait donner, par la combustion, 21,96 d'eau. Or on a obtenu 22,32, 22,95 et 21,51.

En outre, 100 grammes de silicon devraient donner, en s'oxydant sous l'influence de la potasse, 8gr,5 d'hydrogène.

Ce contrôle important ayant été effectué, on a obtenu les résultats suivants :

I. $0^{gr},4022$ de silicon ont donné $436^{cc},6$ d'hydrogène sous la pression de $0^{m},7503$ et à 16 degrés $= 0^{gr},0351$; ou 100 grammes ont donné $8^{gr},72$ d'hydrogène.

II. $0^{gr},1806$ de silicon, provenant d'une autre préparation, ont donné 198 centimètres cubes d'hydrogène sous la pression de $0^{m},7517$ et à $16^{o},8 = 0^{gr},01622$; ou 100 grammes ont donné $8^{gr},9$ d'hydrogène.

Si la formule $Si^8H^4O^6$ est exacte, on pourrait concevoir de la manière suivante la formation du silicon avec le siliciure de calcium. $4CaSi^2$, en se décomposant par l'acide chlorhydrique, donneraient $4CaCl$ et $4H$. Les 8 équivalents de silicium décomposeraient, à l'état naissant, H^2O^2, en dégageant H^2, et fixeraient O^2 plus les éléments de H^4O^4.

En s'appuyant sur la proportion de silicium trouvée dans les analyses V et VI, on pourrait attribuer au silicon la formule

$$Si^6H^3O^4 \quad \text{ou} \quad Si^{12}H^6O^8$$

qui exige :

Si..........	70,5
H..........	2,5
O..........	27,0

100 grammes de silicon devraient donner, d'après cette formule, 22,6 d'eau et 9,2 d'hydrogène.

Il est probable qu'une de ces formules représente la composition de ce corps, composition qu'on peut envisager comme analogue à celle des corps organiques, le silicium jouant le rôle du carbone.

Leucon. — Je désigne sous ce nom la substance blanche dans laquelle se convertit le silicon sous l'influence de la lumière et de l'eau. Le leucon conserve la forme des lamelles du silicon. Il est parfaitement incolore et paraît se

conserver sans altération, au contact de l'air. Lorsqu'on le chauffe, il s'enflamme et brûle en laissant un résidu d'acide silicique coloré en brun clair par du silicium. Chauffé dans un tube de verre, il dégage de l'hydrogène, quelquefois de l'hydrogène silicié, en laissant un résidu d'acide silicique brun. Avec les alcalis il se comporte comme le silicon : il dégage de l'hydrogène avec effervescence. L'eau sous laquelle il s'est formé en renferme une petite quantité en dissolution. Avec l'ammoniaque il donne un faible dégagement d'hydrogène. Il réduit le chlorure d'or. Il renferme :

	Expériences.		Théorie.			
	I.	II.				
Silicium. . .	56,05	55,07	Si^8...	36,85	Si^8...	56,56
Hydrogène. .	2,7	»	H^5...	2,53	H^6...	3,03
Oxygène. . . .	»	»	O^{10}...	40,62	O^{10}...	40,41

Lorsqu'on compare les propriétés de ce corps avec celles de l'hydrate d'oxyde de silicium que M. Buff et moi nous avons obtenu en décomposant le protochlorure de silicium par l'eau, on est conduit à admettre l'identité de ces deux corps. Et en supposant que les analyses que nous avons données de cet hydrate soient parfaitement exactes, les faits qui viennent d'être exposés rendraient très-probable que ce corps constitue une combinaison analogue au silicon et renfermant $Si^6H^4O^{10}$. La composition du chlorure $(3SiCl + 2HCl)$ serait alors exprimée par la formule

$$Si^6H^4Cl^{10}.$$

En faveur de l'opinion que le chlorure ne renferme pas l'hydrogène sous forme d'acide chlorhydrique, on peut citer ce fait que le sodium est sans action sur ce chlorure, même à la température de l'ébullition.

Il existe encore d'autres composés de silicium dont il m'a été impossible jusqu'ici de découvrir la véritable composition.

Lorsqu'on fait réagir sur le siliciure de calcium, non pas de l'acide chlorhydrique concentré, mais un acide étendu et froid, on obtient, au lieu de silicon, un corps cristallisé en paillettes incolores, transparentes, nacrées. Il paraît se dégager, dans cette circonstance, moins d'hydrogène que dans la préparation du silicon. Le corps dont il s'agit ayant été lavé, puis séché entre des feuilles de papier et finalement dans le vide, s'est enflammé spontanément lorsqu'on l'a exposé à l'air. Dans d'autres préparations ce corps ne s'est plus enflammé spontanément, mais alors il était coloré en jaune et renfermait du silicon. Chauffé dans un tube, il a dégagé une quantité notable d'hydrogène silicié spontanément inflammable. La substance non spontanément inflammable renfermait 54,88 pour 100 de silicium. La formule

$$Si^8H^8O^{10}$$

exigerait 53,8 pour 100.

Lorsqu'on traite le siliciure de calcium par un grand excès d'une solution d'acide sulfureux, et qu'on ajoute une quantité relativement peu considérable d'acide chlorhydrique, le siliciure se convertit en une substance rouge-brune formée de paillettes cuivrées. La liqueur prend d'abord une teinte brunâtre et devient ensuite laiteuse en se séparant du soufre. Celui-ci peut être séparé par décantation de la combinaison formée. Cette dernière a éprouvé un changement de couleur et a laissé dégager de l'hydrogène sulfuré pendant le lavage et la dessiccation. Après l'avoir desséchée dans le vide, on l'a épuisée par le sulfure de carbone pour en extraire le soufre. Elle a pris alors l'aspect d'une poudre d'un brun clair tirant un peu sur le vert. Elle dégage continuellement de l'hydrogène sulfuré. Chauffée à l'air, elle brûle comme de la poudre à canon. Chauffée dans un tube, elle fait explosion avec dégagement de lumière et en répandant l'odeur de l'hydrogène sulfuré. Avec l'ammoniaque, elle donne un dégagement violent

d'hydrogène et se convertit en un mélange incolore d'acide silicique et de soufre.

On peut obtenir des combinaisons siliciques analogues à la précédente avec l'acide sélénieux et l'acide tellureux.

Sur la préparation et les propriétés du rubidium; par M. R. Bunsen (1).

Le rubidium peut être préparé par la calcination du tartrate acide carbonisé. 75 grammes de ce sel ont fourni environ 5 grammes de métal qui a été recueilli, sous forme d'une masse compacte, dans un petit appareil condensateur refroidi avec de l'eau. Le rubidium est, comme l'argent, très-brillant et blanc avec une teinte à peine appréciable de jaune. Exposé à l'air, il se couvre immédiatement d'une pellicule bleu-grisâtre de sous-oxyde et s'enflamme spontanément, même en morceaux volumineux, au bout de quelques instants et plus facilement que le potassium. A — 10 degrés il est encore mou comme la cire. Il fond à 38°,5. Au-dessous du rouge, il se convertit en une vapeur bleue tirant un peu sur le vert.

Les points de fusion du sodium et du potassium sont indiqués très-inexactement dans les ouvrages. Celui du sodium est situé à 95°,6; celui du potassium à 62°,5. Ce dernier métal ne passe point par une transition graduée de l'état pâteux à l'état liquide.

La densité du rubidium métallique est de 1,52 d'après une expérience qui ne présente pas toutes les garanties d'exactitude désirables. Ce métal est beaucoup plus électro-positif que le potassium, lorsqu'il est associé à celui-ci, en un couple, par l'intermédiaire de l'eau acidulée. Projeté sur l'eau, il s'enflamme et brûle avec une flamme qu'il est im-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 367 (nouvelle série, t. XLIX); mars 1863.

possible de distinguer, par son aspect, de celle du potassium.

En raison du dégagement tumultueux d'hydrogène, le petit globule de métal fondu s'agite à la surface de l'eau. Le rubidium brûle dans le chlore, dans la vapeur de brome, d'iode, de soufre, d'arsenic. Il produit les mêmes phénomènes de réduction que le potassium.

Faits pour servir à l'histoire du césium; par M. R. Bunsen (1).

Dans sa première communication étendue relative au césium et à quelques-unes de ses combinaisons, M. Bunsen a fait remarquer que la détermination du poids atomique du nouveau métal ne pouvait être considérée que comme une expérience provisoire. La quantité de matière qui avait été extraite d'environ 50000 kilogrammes de l'eau minérale de Dürkheim s'élevait à 2 ou 3 grammes seulement, ce qui n'a pas permis d'entreprendre une détermination exacte et définive du poids atomique du nouveau métal. D'un autre côté, l'évaporation de 15000 kilogrammes de l'eau thermale de la Murquelle, à Bade, a donné une eau mère dont on n'a pas pu extraire plus de $1^{gr},50$ de chlorure de césium pur. Enfin, les résidus de la préparation d'environ 250 grammes de chlorure de rubidium, qui avait était extrait de la lépidolithe, n'ont pas fourni une quantité de chlorure de césium plus considérable.

Pendant que M. Bunsen se préparait ainsi à entreprendre une détermination plus exacte du poids atomique du césium, MM. Johnson et Allen ont été assez heureux pour découvrir une lépidolithe d'Amérique d'une telle richesse en césium, que quelques kilogrammes ont fourni 30 grammes de tartrate acide de césium. Ces chimistes ont préparé les

---

(1) *Annalen der Physik und Chemie*, t. CXIX, p. 1 (1863), n° 5.

tartrates acides du rubidium et du césium et ont mis à profit l'inégale solubilité de ces sels, pour séparer le césium du rubidium par plusieurs cristallisations. Ils ont obtenu ainsi un chlorure de césium qui possédait, d'après leurs analyses, la composition suivante :

Chlore.	Césium.
21,044	78,956
21,031	78,969
21,043	78,957
21,063	78,937

Le chlorure le plus pur que M. Bunsen ait pu préparer d'après la méthode qu'il a d'abord employée possédait la composition suivante :

	Chlore.	Césium.
Première purification.......	22,334	77,666
Deuxième purification......	22,334	77,666
Troisième purification.......	22,316	77,684

Ayant appliqué une nouvelle méthode de purification, il a obtenu depuis des résultats un peu différents et qui s'accordent avec ceux qu'ont indiqués MM. Johnson et Allen. Cette méthode est fondée sur ce fait, que le tartrate *acide* de césium est inaltérable à l'air comme le sel correspondant de rubidium, tandis que le tartrate *neutre* de césium est très-déliquescent. Voici comment on effectue la séparation, qui réussit très-bien, même avec de petites quantités de matière. Après avoir déterminé par précipitation avec le nitrate d'argent la quantité de rubidium contenue dans un échantillon des chlorures, préalablement débarrassés de potassium, de sodium et de lithium, on transforme ces chlorures en carbonates. A la solution de ceux-ci on ajoute un peu plus d'acide tartrique qu'il n'en faut pour transformer le césium en tartrate neutre et le rubidium en tartrate acide. On évapore ensuite à siccité et on dépose la masse friable obtenue sur un petit filtre dans un entonnoir, que l'on place dans une atmosphère saturée d'humidité. Au bout de quelque

temps, le sel de césium déliquescent égoutte, tandis que le sel de rubidium reste sur le filtre. On a obtenu ainsi un sel de césium, qui a été transformé en chlorure. Celui-ci a donné à l'analyse les résultats suivants :

Chlore.	Césium.
21,709	78,291

Ce chlorure montrait encore dans l'appareil spectral une légère réaction de rubidium; de plus il avait enlevé à l'acide tartrique de petites quantités de potassium et de lithium.

Pour éliminer ces impuretés, on l'a précipité par le chlorure de platine de sa solution bouillante et pas trop concentrée; le précipité, lavé par décantation à l'eau bouillante et séché, a été réduit par l'hydrogène; le chlorure de césium a été extrait du platine réduit, et ce mode de purification a été répété jusqu'à ce que la composition fût devenue constante. Voici les résultats obtenus :

Chlore.	Césium.
21,293	78,707
21,057	78,943
21,045	78,955
21,052	78,948

La moyenne des trois dernières expériences donne 21,0513 pour 100 de chlore, chiffre qui s'accorde parfaitement avec la moyenne 21,0452 de MM. Johnson et Allen. Ainsi le poids atomique exact du césium est de

133,03 d'après MM. Johnson et Allen,
129,99 d'après M. Bunsen,

et on peut admettre, jusqu'à une détermination plus exacte, la moyenne 130,0.

M. Bunsen maintient contre MM. Johnson et Allen le fait de la déliquescence du chlorure de césium, qu'il avait d'abord annoncé.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

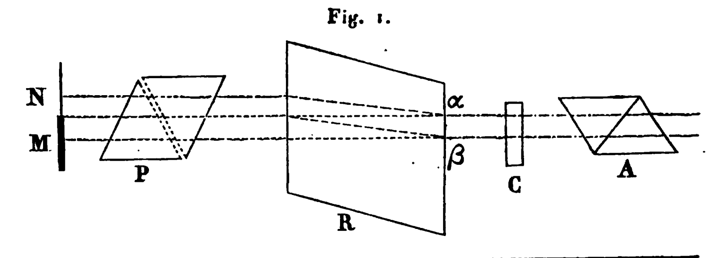
EXTRAITS PAR M. VERDET.

Recherches photométriques; par M. Wild (1).

Arago a proposé le premier de ramener toutes les mesures photométriques à l'observation de l'égalité d'intensité de deux faisceaux polarisés à angle droit, en faisant résulter cette observation elle-même de la disparition de toute coloration sensible dans un polariscope sur lequel on fait arriver à la fois les deux faisceaux qu'on veut comparer. Ce principe a été appliqué par divers physiciens, notamment par MM. Babinet, Édouard Desains, Félix Bernard, Jamin (2), à l'étude de diverses questions de photométrie ou de polarimétrie. M. Wild vient de s'en servir pour la construction d'un instrument dont l'exactitude paraît très-grande et qui lui a déjà permis d'obtenir des résultats importants sur l'intensité du rayon ordinaire et du rayon extraordinaire transmis par le spath d'Islande.

L'appareil de M. Wild se compose de trois pièces essentielles : un prisme de Nicol (ou de Foucault) polariseur P,

Fig. 1.



(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. CXVIII, p. 193; mars 1863.

(2) *Voyez*, au sujet de l'instrument de M. Jamin, une Note de M. Henri Soleil dans *les Mondes* du 22 octobre 1863.

un rhomboèdre de spath R de quelques centimètres d'épaisseur, et un polariscope, c'est-à-dire le système d'une lame cristalline C et d'un prisme de Nicol analyseur A. Le polariscope a son axe perpendiculaire aux faces du rhomboèdre R qui sont traversées par les rayons lumineux; le polariseur peut tourner autour de la direction de cet axe d'un angle qu'une graduation permet de mesurer. Si au devant du polariseur se trouve une surface plane perpendiculaire à cette même direction, dont les deux moitiés M et N ont des éclats uniformes mais différents l'un de l'autre, et si la ligne de séparation de ces deux moitiés est exactement perpendiculaire à la section principale du rhomboèdre R (qu'on a prise pour plan de la figure), on conçoit que sur une région déterminée $\alpha\beta$ de la face d'émergence du rhomboèdre il arrivera simultanément deux faisceaux provenant des deux moitiés de la surface MN et polarisés dans des plans rectangulaires, puisque la lumière rencontre normalement la face d'entrée de ce cristal; ces deux rayons différant généralement d'intensité, on observera des couleurs dans le polariscope; mais, en faisant tourner d'un angle convenable le prisme polariseur, on amènera la disparition des couleurs. C'est de cette rotation qu'il faudra déduire le rapport d'intensité des éclairements des deux moitiés de la surface MN.

Les deux rayons polarisés à angle droit qu'on superpose en $\alpha\beta$ ont pour origine deux sources de lumière physiquement différentes; par conséquent, bien qu'on les polarise dans un même plan avant de les polariser dans des plans rectangulaires, ils ne peuvent interférer ensemble, et, lorsqu'ils ont été ramenés à la même intensité, le système résultant de leur superposition possède toutes les propriétés de la lumière naturelle et ne peut, en aucun cas, faire naître des couleurs dans un polariscope à teintes plates, ni développer des franges dans un polariscope de Savart ou un appareil analogue. Cette circonstance permet d'appliquer l'instru-

ment à l'étude de la lumière rigoureusement homogène comme à l'étude de la lumière blanche ou hétérogène (1).

Soient i et i_1 l'amplitude des vibrations qui ont respectivement pour origine les deux moitiés M et N de la surface MN, et ν l'angle de la section principale du rhomboèdre R avec le plan dans lequel la lumière est polarisée par le prisme P. Décomposons les vibrations provenant de la partie M en vibrations polarisées dans la section principale du rhomboèdre et en vibrations polarisées dans le plan perpendiculaire; par suite de la symétrie établie dans l'appareil, les deuxièmes vibrations seront étrangères à la production du faisceau ordinaire qui vient émerger en $\alpha\beta$, et l'intensité de ce faisceau sera proportionnelle à celle des premières vibrations. Elle pourra donc se représenter par

$$i^2 k^2 \cos^2 \nu,$$

si l'on désigne par k un coefficient dépendant de la manière dont le mouvement vibratoire se partage entre le rayon réfracté et le rayon réfléchi, tant à l'entrée qu'à la sortie du rhomboèdre, ainsi que du pouvoir absorbant du spath pour les rayons ordinaires; semblablement, l'intensité du faisceau extraordinaire provenant de la surface N, qui émerge suivant $\alpha\beta$, sera représentée par

$$i_1^2 k_1^2 \sin^2 \nu,$$

le coefficient k_1 devant être généralement regardé comme différent du coefficient k; car, indépendamment de la pos-

(1) Cette explication du jeu de l'instrument diffère de celle qu'en donne M. Wild lui-même, et dans laquelle il me semble que l'auteur suppose à tort que les rayons de lumière venant des deux moitiés de la face MN ont même phase. Cette condition peut se trouver remplie dans certains cas particuliers. Alors, si la lumière est suffisamment hétérogène, tout se passe encore comme si les deux faisceaux polarisés à angle droit qu'on réunit en $\alpha\beta$ avaient perdu la faculté d'interférer; mais les alternatives de polarisation rectiligne et elliptique, qui résultent des interférences, doivent reparaître lorsqu'on décompose la lumière par un prisme avec les précautions nécessaires à la production d'un spectre pur. (V.)

sibilité d'une inégale absorption exercée sur les rayons ordinaires et les rayons extraordinaires, on doit remarquer que la position du plan de polarisation de la lumière incidente doit influer, en général, sur l'intensité de la lumière réfléchie, et par conséquent sur l'intensité de la lumière transmise, dans le cas des substances biréfringentes, même lorsque l'incidence est normale. La condition de la disparition des franges est donc

$$i^2 k^2 \cos^2 v = i_1^2 k_1^2 \sin^2 v,$$

d'où

$$\frac{i^2}{i_1^2} = \frac{k_1^2}{k^2} \operatorname{tang}^2 v = \mathrm{C} \operatorname{tang}^2 v.$$

Tout revient ainsi à déterminer une fois pour toutes la constante C, et à mesurer l'angle v.

La loi de Malus, relative à l'intensité du rayon ordinaire et du rayon extraordinaire que transmet un cristal biréfringent sur lequel arrive la lumière polarisée, impliquerait, si on la prenait à la rigueur, l'égalité de k et de k_1. Tous les calculs des théories habituelles de la polarisation chromatique admettent cette hypothèse, et on peut l'admettre en effet lorsqu'on ne veut qu'expliquer la forme approchée d'un système de lignes isochromatiques, et la succession d'une série de couleurs qui ne se prête à aucune définition précise; mais, dans des recherches de photométrie exacte, on ne pourrait prendre la loi de Malus comme point de départ absolu sans une vraie pétition de principe. C'est à l'expérience de montrer jusqu'à quel point et dans quels cas on peut regarder les facteurs k et k_1 comme égaux. On verra plus loin comment M. Wild a résolu cette question fondamentale.

Si la lumière émise par les surfaces M et N est partiellement polarisée, si, par exemple, la lumière émise par la surface M est formée d'une quantité J^2 de lumière naturelle

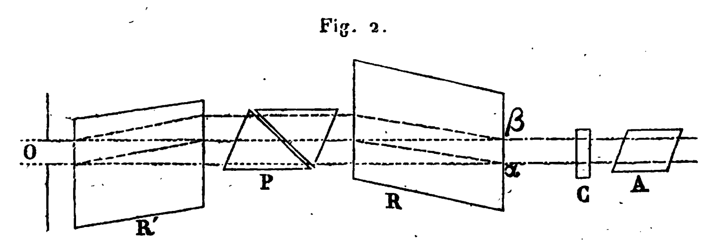
et d'une quantité P^2 de lumière polarisée dans un plan qui fait un angle α avec la section principale du rhomboèdre R; si la lumière émise par la surface N est caractérisée d'une manière analogue par les données J_1^2, P_1^2, α_1, on trouve aisément que la condition de disparition des franges polariscopiques est

$$\left[\frac{J^2}{2} + P^2\cos^2(\alpha - \nu)\right] k^2\cos^2\nu = \left[\frac{J_1^2}{2} + P_1^2\cos^2(\alpha_1 - \nu)\right] k_1^2\sin^2\nu.$$

Il faut alors, pour la solution du problème photométrique, connaître le rapport $\frac{P^2}{J^2}$ et $\frac{P_1^2}{J_1^2}$.

L'instrument de M. Wild peut servir à déterminer ce rapport, pourvu qu'on lui ajoute une pièce auxiliaire qui le rend tout à fait semblable au polarimètre de M. Félix Bernard. Au devant du polarisateur P on place un second rhomboèdre de spath R', dont la section principale fait un angle de 180 degrés avec celle du rhomboèdre R, et on fait arriver la lumière par une ouverture rectangulaire O d'une largeur telle, que les deux faisceaux dans lesquels le rhomboèdre R' décompose le faisceau incident soient exactement tangents l'un à l'autre.

Fig. 2.



Alors, si les deux rhomboèdres R' et R sont à peu près de même épaisseur, les fractions de ces deux faisceaux qui sont transmises par le polarisateur P, et qui éprouvent dans le rhomboèdre R des réfractions de même espèce que dans

le rhomboèdre R′, viennent se superposer en $\alpha\beta$ à l'émergence et constituer un faisceau qu'on reçoit, comme précédemment, sur l'appareil polariscopique. On fait d'abord coïncider le plan de polarisation partielle de la lumière incidente avec la section principale du rhomboèdre R, puis on fait tourner le polarisateur P jusqu'à ce que les franges d'interférence disparaissent, et il est facile de voir qu'en appelant k' et k'_1 les analogues de k et de k_1 pour le rhomboèdre R, et laissant aux lettres J^2 et P^2 la signification indiquée plus haut, cette disparition exige que

$$\left(\frac{J^2}{2} + P^2_2\right) k^2 k'^2 \cos^4 v = \frac{J^2}{2} k_1^2 k'^2_1 \sin^4 v$$

ou

$$P_2 = \frac{J^2}{2} (CC' \operatorname{tang}^4 v - 1),$$

en faisant

$$C' = \frac{k'^2_1}{k'^2}.$$

Nous renverrons au Mémoire original pour la description de la partie mécanique de l'appareil et du système de prismes à réflexion totale au moyen desquels on amène toujours les deux faisceaux que l'on compare à éclairer deux surfaces tangentes l'une à l'autre suivant une ligne droite, sans modifier le rapport de leurs intensités. Nous donnerons seulement encore quelques détails sur diverses particularités de construction et de manipulation qui importent à l'exactitude des mesures.

Premièrement, il est avantageux de construire le polariscope de Savart avec des plaques de quartz de grande épaisseur, qui donnent un système de franges très-fines et très-nettes, l'œil appréciant avec beaucoup plus de sensibilité la disparition d'un pareil système que celle d'un système de franges plus larges et moins nettement limitées. L'épaisseur des plaques de M. Wild était d'environ 2 centimètres.

Deuxièmement, pour rendre exactement normal aux faces du rhomboèdre R l'axe du faisceau étudié, le prisme de Nicol du polariscope est monté derrière l'oculaire d'une petite lunette à oculaire positif, portant une croisée de fils à son foyer. Entre l'oculaire et la croisée de fils se trouve une glace transparente inclinée de 45 degrés sur l'axe de la lunette, qui peut servir à réfléchir vers l'objectif les rayons d'une lampe placée latéralement. La double plaque de quartz étant retirée et la lunette mise au point sur un objet infiniment éloigné, comme il convient à l'observation des franges polariscopiques, on ajuste la lunette au moyen d'un système convenable de vis, de manière que la croisée de fils paraisse coïncider avec sa propre image réfléchie sur le rhomboèdre. On replace ensuite la double plaque de quartz et on l'ajuste dans une situation telle, que cette coïncidence ne soit pas altérée. Enfin, si l'appareil est monté en polarimètre, on rend d'abord, par le moyen qui vient d'être indiqué, l'axe du polariscope perpendiculaire aux faces du rhomboèdre R', le rhomboèdre R étant supprimé; ensuite on opère sur celui-ci comme sur la double plaque de quartz. Le parallélisme exact des sections principales des deux rhomboèdres s'obtient en amenant l'appareil à ne donner qu'une image unique d'un fil tendu au devant de l'ouverture. Quant à la position précise du plan de polarisation, on la détermine par l'artifice suivant. On dirige le polarimètre sur un faisceau de lumière naturelle, et on fait tourner le polarisateur P jusqu'à ce que les franges d'interférence disparaissent. P^2 étant alors égal à zéro, la relation générale donnée ci-dessus se réduit à

$$\operatorname{tang}^4 \nu = \frac{k^2 k'^2}{k_1^2 k_1'^2},$$

ν étant l'angle de la section principale du rhomboèdre R avec le plan de polarisation du polarisateur P. On fait en-

suite arriver le faisceau partiellement polarisé, et on fait tourner l'*appareil tout entier* autour de son axe jusqu'à ce que les franges disparaissent de nouveau. Si alors α est l'angle du plan de polarisation partielle avec la section principale du premier rhomboèdre, il est facile de voir qu'on a

$$\left(\frac{J^2}{2} + P^2 \cos^2 \alpha\right) k^2 k_1^2 \cos^4 \nu = \left(\frac{J^2}{2} + P^2 \sin^2 \alpha\right) k'^2 k_1'^2 \sin^4 \nu,$$

relation qui, rapprochée de la valeur précédente de $\tang^4 \nu$, exige que $\sin^2 \alpha = \cos^2 \alpha$, et $\alpha = 45$ degrés. Il suffit donc de tourner encore tout l'appareil de 45 degrés pour rendre la section principale des rhomboèdres parallèle au plan de polarisation partielle (1).

Il est à peine besoin de dire que chaque observation est répétée quatre fois en donnant au polarisateur deux positions dans deux quadrants adjacents, et faisant tourner l'appareil de 180 degrés sur lui-même afin d'éliminer les erreurs qui pourraient être dues à un défaut de symétrie ou dans une inexacte appréciation du zéro à partir duquel on compte les angles ν. L'erreur moyenne des observations a paru à M. Wild restreinte entre 1' et 2', lorsqu'il opérait avec la lumière atmosphérique diffuse. Il suit de là que pour des valeurs de ν comprises entre 30 et 40 degrés, le rapport des deux intensités était apprécié sûrement à $\frac{1}{1000}$ près.

---

(1) M. Wild fait remarquer que son instrument, bien que construit uniquement en vue des recherches scientifiques précises, serait au point de vue pratique un photomètre très-avantageux, dans les conditions où tous les autres photomètres laissent le plus à désirer, c'est-à-dire lorsqu'il existe entre les sources à comparer une différence de coloration aussi bien que d'intensité. L'œil, qui juge mal de l'égalité d'éclat de deux surfaces voisines de nuances tant soit peu différentes, apprécie encore avec une sensibilité assez grande le moment où les franges polariscopiques, qui ne peuvent plus disparaître entièrement, sont réduites au minimum d'intensité.

Le premier travail que M. Wild ait dû exécuter avec son appareil est une détermination de la constante $C = \frac{k_1^2}{k^2}$. Il suffit, pour l'obtenir, de diriger le photomètre sur une surface d'éclat bien uniforme. J_1 devenant égal à J, la formule générale se réduit alors à

$$\text{tang}^2 v = \frac{1}{C},$$

et si la loi de Malus est applicable avec une approximation suffisante, on devra trouver pour v la valeur 45 degrés. M. Wild a fait usage de deux méthodes pour obtenir une surface d'éclat parfaitement uniforme : tantôt il a placé devant une fenêtre une feuille de papier huilé animée d'un mouvement rapide de rotation; tantôt il a dirigé le photomètre sur une feuille de papier blanc placée à 3 ou 4 mètres de distance, et directement éclairée par le soleil sous une incidence presque normale. Le faisceau envoyé dans ces conditions à l'ouverture du photomètre pouvait être regardé comme d'une intensité entièrement uniforme.

La moyenne d'un grand nombre d'observations parfaitement concordantes a donné

$$v = 44^\circ 36',$$

d'où l'on conclut

$$C = 1,0283.$$

Bien que cette constante soit relative à l'appareil de M. Wild, elle diffère assez de l'unité pour qu'on soit autorisé à dire qu'en général le faisceau ordinaire et le faisceau extraordinaire dans lesquels un cristal de spath décompose un faisceau naturel ne sont pas égaux entre eux. Le témoignage en apparence contraire de l'observation directe prouve simplement que l'œil peut demeurer insensible à une différence

de plus de $\frac{1}{36}$ entre l'éclat de deux surfaces qui se touchent par un de leurs bords (1).

Ce résultat est d'ailleurs tout à fait d'accord avec la théorie de l'intensité des rayons réfléchis et réfractés par les cristaux biréfringents qu'a développée M. Neumann. Des calculs assez longs, mais qui n'offrent pas de difficultés, ont montré à M. Wild qu'en tenant compte des réflexions multiples dans l'intérieur d'un cristal à faces parallèles, la théorie de M. Neumann assignait pour valeur à la constante C

$$C = \frac{(1 + a^2)\sqrt{a^2 \cos^2 \nu + c^2 \sin^2 \nu}}{a\,(1 + a^2 \cos^2 \nu + c^2 \sin^2 \nu)},$$

ν désignant l'angle du rayon incident normal avec l'axe optique, a l'inverse de l'indice ordinaire et c l'inverse de l'indice extraordinaire. Dans l'appareil de M. Wild, les faces du rhomboèdre étant ses faces naturelles, on avait

$$\nu = 45^\circ 25' 22'',$$

et, en appliquant la formule précédente aux indices donnés par Rüdberg pour les différentes raies, on trouvait pour les raies D et E, qui comprennent entre elles les rayons les plus intenses du spectre, les deux valeurs suivantes de la constante C :

$$C_D = 1,02563, \qquad C_E = 1,02613.$$

La moyenne 1,02588 peut être regardée comme ne devant pas sensiblement différer de la valeur qui convient aux observations sur la lumière blanche. La différence de $\frac{1}{500}$, qui existe entre cette valeur théorique et la valeur expérimen-

(1) M. Wild ayant appelé l'attention de plusieurs observateurs sur la possibilité d'une différence d'éclat entre le rayon ordinaire et le rayon extraordinaire du spath, M. Simmler s'est trouvé le seul à qui le rayon ordinaire ait paru quelquefois moins intense que le rayon extraordinaire.

tale, est peut-être supérieure à l'erreur moyenne du photomètre, mais les incertitudes existant sur la valeur de l'angle ν et des constantes a et c sont pour le moment amplement suffisantes à l'expliquer.

M. Wild a calculé les valeurs théoriques de la constante C pour les rayons définis par la raie D, dans le cas du spath et dans le cas du quartz, en attribuant à ν les valeurs 45 et 90 degrés. Il a ainsi trouvé les nombres suivants :

ν	Spath.	Quartz.
45°	1,02598	0,99880
90°	1,04739	0,99759

On voit par là quelle est la différence des erreurs qui peuvent dériver d'une application de la loi de Malus, suivant qu'on considère la double réfraction du quartz ou celle du spath.

Expériences sur la vitesse de l'électricité et sur la durée de l'étincelle; par M. R. Felici.

Extrait par l'auteur (1).

L'observation des étincelles qui éclatent aux interruptions d'un fil conducteur découvert, librement suspendu et isolé dans l'air, sans aucune enveloppe de gutta-percha ou de soie, et parcouru par la décharge de la bouteille de Leyde, est, selon l'auteur, le meilleur moyen de mesurer la vitesse de l'électricité. Lorsqu'on emploie une pile et des fils recouverts de gutta-percha, et dans les conditions très-variables des fils télégraphiques, il s'introduit dans les ex-

(1) *Nuovo Cimento,* mai et juin 1862, et *Annales des Universités de Toscane,* t. VI, année 1863.

périences des causes d'erreur dont une partie a été principalement démontrée par M. Faraday. L'auteur expose quelques considérations qui lui font élever des doutes sur l'emploi du galvanomètre ou de l'aimantation du fer doux, relativement à une telle mesure.

Dans le Mémoire inséré au *Nuovo Cimento* en 1862, l'auteur n'a eu presque d'autre but que de décrire sa méthode et son appareil, qui n'était pas encore assez bien construit pour servir avec quelque exactitude à la mesure de la vitesse susdite. Dans les *Annales des Universités de la Toscane*, en 1863, on voit que l'appareil a été fort amélioré pour ce qui regarde la construction et la simplicité de quelques pièces, et pour la facile préparation des expériences. Dans ce dernier Mémoire la valeur de ladite vitesse serait fixée entre 240 000 et 270 000 kilomètres par seconde, ou à peu près, en nombre rond, à 260 000; mais l'auteur attend d'avoir fait construire son appareil par un habile artiste, avant de fixer ce nombre dans des limites plus restreintes. Dans la description de l'appareil il s'arrêtera seulement aux points principaux, relatifs à la méthode d'expérimentation.

Un petit disque de verre est, au moyen d'un vernis ou d'une autre substance quelconque, recouvert, d'un seul côté, par une couche très-mince et opaque; ensuite on le divise, du côté de la couche opaque, en 360 degrés. La pointe de la machine à diviser enlève dans chaque trait la matière opaque et laisse ainsi voir par transparence sur le disque 360 traits transparents. On place ce disque sur un mouvement d'horlogerie qui peut le faire tourner autour d'un axe horizontal passant par le centre et normal au plan du disque, avec une vitesse de 288 tours par seconde, assez constante pendant quelques secondes. L'observateur regarde un point de la division du disque avec un microscope dont l'oculaire porte un micromètre sur verre. A

l'aide d'une détente on peut arrêter ou laisser libre le mouvement de rotation du disque.

L'auteur a fait généralement usage, pour les expériences sur la vitesse, d'une bouteille de Lane dont les armures avaient une petite surface et étaient séparées par une distance plus grande qu'à l'ordinaire; ainsi la tension était toujours grande, relativement à la quantité d'électricité. Le circuit de cet appareil de Lane avait deux interruptions, et il donnait, par conséquent, lieu à deux étincelles à la fois. L'une de ces étincelles éclatait entre la boule métallique de l'armure intérieure de la bouteille, et une autre boule métallique soudée à l'une des extrémités du fil du circuit. L'autre étincelle éclatait au devant du disque, presque sur le prolongement de l'axe du microscope, axe normal au plan du disque. Ainsi le disque était placé entre l'étincelle et l'objectif du microscope. Des pièces avec micromètre, et des vis de rappel, servaient à centrer convenablement l'étincelle et le microscope.

L'observateur éloignait du disque la lumière diffuse du jour, et apercevait à l'instant de l'étincelle, et dans le champ du microscope, des bandes brillantes qui étaient l'image amplifiée des traits de la division du disque, illuminés par transparence par la lumière de l'étincelle. Ces bandes brillantes se dessinaient, par conséquent, sur un fond noir; elles étaient égales, parallèles et équidistantes; leurs extrémités étaient parallèles et en ligne droite. On commençait par mettre au point le microscope, de manière à voir bien exactement ces bandes, c'est-à-dire les images des traits de la division du disque, éclairé par la lumière diffuse du jour; avec le micromètre du microscope on mesurait leur largeur, le disque étant en repos. Ensuite on répétait cette mesure en éclairant le disque avec l'étincelle et laissant marcher le mouvement de rotation. L'effet bien connu dû à la persistance de la sensation permettait

aisément cette mesure. Les deux mesures faites, l'une dans le cas du disque en repos, et l'autre dans le cas du disque en mouvement, étaient ou n'étaient pas égales entre elles, et les bandes brillantes avaient ou non, dans les deux cas, les mêmes apparences, selon la durée de l'étincelle et la vitesse du mouvement rotatoire du disque.

Lorsque la longueur du circuit était seulement de 3 à 4 mètres, les bandes brillantes étaient également larges et bien définies sur le champ noir, soit qu'on les observât avec le disque en mouvement, soit avec le disque immobile. Le disque employait à peu près un cent-millième de seconde pour tourner d'un degré; un degré comprenait vingt-deux divisions du micromètre, et la largeur des bandes en comprenait quatre. Il aurait été très-facile de s'apercevoir d'un accroissement d'une division du micromètre dans la largeur des bandes, et cela aurait eu lieu si la durée de l'étincelle eût été seulement égale à peu près à un demi-millionième de seconde. Si la longueur du circuit n'était pas très-petite, si elle était supérieure à peu près à une vingtaine de mètres, ladite durée pouvait devenir fort appréciable, c'est-à-dire que, avec le disque en mouvement, les bandes brillantes cessaient d'être aussi vives et d'avoir leurs bords aussi bien définis sur le fond noir du champ du microscope, que dans le cas du disque immobile; elles devenaient plus larges et plus pâles.

Dans ce dernier cas il se présente un phénomène dont l'origine avait été déjà indiquée par M. Wheatstone, phénomène étudié dernièrement par M. Feddersen, de Leipzig. Voici en quoi il consiste. Si l'étincelle n'a pas de durée sensible, on verra, avec le disque en mouvement, l'une quelconque des bandes brillantes aussi vive, aussi large, et aussi bien définie sur ses deux bords qu'avec le disque immobile; mais si l'étincelle a une durée bien sensible, on verra, au lieu de cette bande, plusieurs bandes à la

fois qui seront de même largeur que la première bande, mais successivement plus pâles à partir de la plus intense, toujours parallèles entre elles, généralement superposées en partie les unes aux autres dans le sens de leur largeur, et quelquefois séparées par un intervalle noir. Si le sens du mouvement apparent du disque dans le champ du microscope a lieu, par exemple, de gauche à droite, la première bande à gauche sera la plus vive, la deuxième sera plus pâle que la première, et ainsi de suite. Ainsi, dans ce cas, chaque bande brillante visible au microscope est remplacée par une telle série de bandes, et il faut ajouter que dans chaque série chaque bande a dans tous ses points la même clarté.

Tout cela démontre que, lorsque l'étincelle a une durée sensible, elle est composée de plusieurs étincelles d'une intensité successivement plus faible, et séparées entre elles par des intervalles de temps infiniment petits. Il y aurait donc une étincelle totale et des étincelles partielles dont la durée serait inconcevablement petite. Du reste, les apparences du phénomène dans l'appareil de l'auteur peuvent varier infiniment selon la durée susdite, la vitesse de rotation du disque et l'intensité de l'étincelle.

Cependant, si ce phénomène démontre une telle composition de l'étincelle dans le cas où elle a une durée sensible, il ne s'ensuit pas, selon l'auteur, que la décharge ait aussi une composition semblable, et que, dans l'état actuel des expériences, on puisse dire que ce soit là une condition nécessaire, essentielle, pour le phénomène général de la décharge.

La durée de l'étincelle dépend du rapport entre la tension et la quantité de la charge. Augmentant la tension et diminuant la charge, la durée de l'étincelle diminue aussi.

Sa distance explosive a aussi une grande influence, selon l'auteur, et en l'augmentant sa durée devient plus petite;

mais il ne s'agit, selon les expériences de l'auteur, que de la distance explosive de l'étincelle directement observée, et non de celle qui, dans l'appareil de l'auteur, éclate sur le bouton de l'armure intérieure de la bouteille de Lane au même instant où éclate celle qui est au devant du microscope. L'auteur n'a vu aucune influence sensible de la distance explosive de l'étincelle qui éclate immédiatement dans l'appareil de Lane, sur la durée de l'étincelle qui est observée.

La durée des étincelles dépend encore de l'état de la surface des boules ou des pointes métalliques entre lesquelles éclatent les étincelles observées, et toujours elle ne dépend pas de l'état des surfaces métalliques entre lesquelles éclatent dans le même temps les étincelles sur l'appareil de Lane. Pour diminuer ladite durée, l'auteur fait partir l'étincelle observée entre deux pointes de platine soigneusement polies et sans trace d'humidité. La seule poussière qui se forme sur lesdites pointes, après plusieurs étincelles, suffit pour augmenter la durée de l'étincelle, et il est parfois difficile de bien polir ces pointes.

A l'aide d'un appareil à vis de rappel, et d'un micromètre, on fait varier les distances explosives jusqu'à avoir des bandes brillantes assez bien définies, comme si le disque était immobile; ce qui réussit toujours dans la limite de 2 centimètres à peu près, avec l'appareil de Lane dont les armures ont peu de surface, et dans les conditions des expériences de l'auteur.

La longueur réduite du circuit n'a d'influence que sur l'intensité de la décharge, et l'on en doit dire autant de la longueur absolue, au delà d'une trentaine de mètres à peu près.

Une longueur absolue de plusieurs mètres dans le circuit est cependant une condition nécessaire, mais non suffisante, selon les expériences de l'auteur, pour avoir une

durée sensible de l'étincelle, puisque l'on peut obtenir encore avec de longs circuits des étincelles d'une durée insensible aux appareils. L'auteur fait remarquer que, lorsque l'étincelle a une durée sensible, c'est-à-dire lorsque chaque bande qui paraissait seule, alors que le disque était immobile, est remplacée par une série de bandes successivement d'éclat décroissant, et que le disque est en mouvement, il suffit de bien polir les pointes de platine et d'augmenter la distance explosive pour voir diminuer l'éclat des bandes brillantes qui suivent dans chaque série la bande principale, et pour voir aussi augmenter la vivacité de cette dernière jusqu'à ce qu'elle paraisse absolument unique.

Dans ses recherches sur la vitesse de l'électricité, l'auteur n'avait parfois à observer que de faibles étincelles dont la lumière n'aurait pas été sensible dans le microscope, si elle avait pu se diviser toujours entre une suite d'étincelles partielles.

Pour les expériences sur la vitesse de l'électricité, l'auteur a placé une lame de mica très-mince, avec son plan sur le prolongement de l'axe optique du microscope, en avant du disque. Le disque se trouvait ainsi entre le mica et le microscope. Le champ du microscope se trouvait divisé en deux parties égales par la lame de mica, dont le bord était parallèle au disque et normal à la direction des traits de la division, c'est-à-dire normal aux bandes brillantes visibles dans le microscope.

L'auteur a commencé par faire deux interruptions dans le circuit de l'appareil de Lane ; ces deux interruptions donnaient lieu à deux étincelles, dont l'une éclatait d'un côté de la lame de mica, et l'autre étincelle éclatait de l'autre côté de la même lame. A l'aide de quelques autres dispositions accessoires, il arrivait que la lumière de l'une de ces étincelles ne pouvait éclairer que la moitié du microscope,

à cause de la lame de mica qui lui servait de diaphragme opaque pour l'autre moitié du champ; et, par conséquent, chacune de ces étincelles ne pouvait faire voir dans le microscope les bandes brillantes que sur la moitié de leur longueur. Si les étincelles éclataient au même instant, on voyait les bandes brillantes tout entières, comme auparavant; seulement, dans ce cas, une légère ligne noire coupait les bandes brillantes par le milieu, normalement à leur longueur; cette ligne était l'image du bord du mica, qui ne pouvait pas être au foyer du microscope dans le même temps que les traits du disque.

Si les deux étincelles étaient en retard l'une sur l'autre, et si le disque était en mouvement, les deux moitiés de chaque bande brillante ne pouvaient pas être sur le prolongement l'une de l'autre, et leur déplacement relatif, évalué avec le micromètre du microscope, donnait la mesure de leur retard; et, par conséquent, connaissant la distance qui séparait sur le circuit les deux étincelles, on avait la mesure de la vitesse cherchée.

Dans les premières expériences de l'auteur, l'une de ces étincelles éclatait dans le milieu du circuit et l'autre très-près de l'appareil de Lane. On voit que le circuit était à peu près disposé comme dans l'ancienne expérience de M. Wheatstone. Mais les déplacements des deux moitiés de chaque bande étaient très-irréguliers. Tantôt il n'y avait pas de déplacement, tantôt ils étaient d'un côté, tantôt de l'autre; c'est-à-dire que tantôt c'était l'étincelle du milieu du circuit qui était en retard, tantôt c'était le contraire. L'auteur indique la cause d'une telle irrégularité, et, n'espérant pas de pouvoir y remédier en conservant la même disposition du circuit, il a fait à son appareil le changement suivant.

L'auteur a fait usage de deux spirales faites avec des fils découverts et bien isolés entre eux, et de peu de longueur.

Dans l'une de ces spirales circulait seulement la décharge de l'appareil de Lane, et elle n'avait presque pas de circuit additionnel. L'autre spirale avait un circuit additionnel de 600 mètres à peu près de fil de cuivre gros, découvert et bien isolé. La première spirale induisait une décharge dans la deuxième, tandis qu'elles étaient parfaitement isolées entre elles.

Dans le circuit de la spirale inductrice il y avait deux étincelles : l'une éclatait sur le bouton de l'appareil de Lane, comme auparavant; l'autre éclatait au devant du microscope, d'un côté du plan de la lame de mica. Dans le circuit de la spirale induite il y avait une seule étincelle qui éclatait au milieu du circuit additionnel, à 300 mètres de chaque bout de la spirale, et au devant du microscope, de l'autre côté du plan de la lame de mica.

Lorsque la spirale induite n'avait pas de circuit additionnel, le déplacement des deux moitiés d'une même bande n'était pas sensible; s'il y avait le circuit additionnel, ce déplacement était parfaitement régulier, et dépendant du circuit et de la vitesse du disque.

Nous renvoyons aux Mémoires cités pour toutes les indications nécessaires pour la répétition des expériences.

RECHERCHES SUR L'ACIDE TARTRIQUE;

PAR M. HUGO SCHIFF (de Berne).

---

1. *Acide ditartrique.*

Par les recherches de MM. Wurtz, Lourenço et Friedel sur les combinaisons polyéthyléniques et polylactiques, la proposition qu'un équivalent d'acide hydraté puisse se combiner avec un ou plusieurs équivalents d'acide anhydre sans altération de la basicité de l'acide, proposition déjà avancée par Berzélius dans le XIX[e] Rapport annuel, a été confirmée, élargie et restreinte : confirmée dans la formule « que les radicaux peuvent se combiner en nombre multiple pour former avec de l'eau des molécules réductibles en des types plus condensés ; » élargie en ce que la possibilité de former des composés de ce genre a été démontrée aussi pour les bases, et en ce que les radicaux contenus dans la même molécule peuvent appartenir à des acides et à des bases de nature différente ; restreinte en ce que, jusqu'à présent, ces composés ont pu être obtenus seulement avec les radicaux polybasiques.

On a préparé les composés de ce genre ou par la combinaison directe ou par la double décomposition. Il sera démontré dans ce Mémoire qu'on peut les obtenir aussi par la déshydratation des hydrates, et en même temps nous ferons connaître deux nouveaux composés de cette série, l'acide ditartrique et l'acide disuccinique.

La découverte du premier exemple d'isomérie dans la chimie organique — acide tartrique et acide racémique séché (Berzélius, 1830) — n'a pas tardé d'être suivie par l'observation de Braconnot (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XLVIII, p. 299; 1831), que l'acide tartrique fondu, tout en ayant la même composition que l'acide cristallisé, diffère de ce dernier dans ses propriétés physiques

et chimiques. Erdmann (*Annales de Liebig*, t. XXI, p. 9), qui en 1837 a cru avoir produit de l'acide tartrique en traitant la gomme et le sucre de lait par l'acide nitrique — observation dont M. Liebig dernièrement a fait ressortir l'importance — avait comparé son acide avec l'acide de Braconnot, désigné par M. Erdmann sous le nom d'*acide métatartrique,* et à cette occasion a fait connaître plusieurs sels de cet acide. Presque à la même époque, M. Fremy a fourni une recherche détaillée sur les transformations qu'une température élevée fait éprouver aux acides tartrique et racémique (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVIII, p. 353; 1838). Il a décrit un acide tar-

tralique........................ $C^4H^4O^5 + \frac{3}{4}H^2O$,
un acide tartrélique............. $C^4H^4O^5 + \frac{1}{2}H^2O$,
et l'acide anhydre................ $C^4H^4O^5$,
différant de l'acide tartrique....... $C^4H^4O^5 + H^2O$
seulement par des fractions d'un équivalent d'eau.

Une répétition de ces expériences, entreprise dix ans plus tard par Laurent et Gerhardt (*Comptes rendus des travaux chimiques*, 1848), a fourni des résultats tout à fait différents. D'abord, ils confirmaient l'observation de Braconnot et Erdmann et conservaient pour cet acide la désignation d'*acide métatartrique* proposée par M. Erdmann; ensuite ils ont décrit un acide *isotartrique*, acide monobasique qui doit se produire par une fusion prolongée de l'acide tartrique et sans que la composition chimique éprouve une altération; enfin, ils ont démontré que l'acide tartrique, par la perte d'une molécule d'eau H^2O, est transformé en une combinaison soluble qui renferme encore de l'hydrogène remplaçable, que cet acide *isotartridique* est identique avec l'acide tartrélique de M. Fremy, et qu'il se transforme par l'influence de la chaleur en acide tartrique anhydre et insoluble. Du reste, ce dernier fait à déjà été signalé par M. Fremy. Dans la métacritique expérimentale que nous allons donner, nous serons à même de faire con-

corder ces observations, au moins en partie et sous certaines restrictions, avec celles de M. Fremy.

L'observation que l'acide tartrique peut être fondu sans perte de poids et transformé par là en acide métatartrique n'a pas besoin d'être confirmée de nouveau; mais d'autre part, il n'est pas moins vrai que, si l'on surpasse de peu de degrés la température de fusion et qu'on maintienne l'acide pendant quelque temps à cette température plus haute, il y a perte d'une demi-molécule d'eau, sans que la moindre coloration se fasse remarquer. L'acide qui provient de cette opération contient deux équivalents de radical tartrique ($C^4H^4O^4$ tartryle) dans une seule molécule; il peut être comparé aux composés dilactiques de MM. Wurtz et Friedel et à quelques combinaisons, censées anomales jusqu'à présent, de la chimie minérale :

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}SO^2\\KH\end{array}\right\}O^2}_{\text{Sulfate acide.}}\qquad\underbrace{\left.\begin{array}{r}SO^2\\K^2\end{array}\right\}O^2}_{\text{Sulfate neutre.}}\qquad\underbrace{\left.\begin{array}{r}SO^2\\SO^2\\K^2\end{array}\right\}O^3}_{\substack{\text{Disulfate neutre.}\\\text{Sulfate acide anhydre.}}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}C^4H^4O^4\\MH\end{array}\right\}O^2}_{\text{Tartrate acide.}}\qquad\underbrace{\left.\begin{array}{r}C^4H^4O^4\\M^2\end{array}\right\}O^2}_{\text{Tartrate neutre.}}\qquad\underbrace{\left.\begin{array}{r}C^4H^4O^4\\C^4H^4O^4\\M^2\end{array}\right\}O^3}_{\text{Ditartrate neutre.}}$$

Ainsi, dans l'*acide ditartrique* il existe une combinaison qui a la composition de l'acide tartrélique de M. Fremy, mais point les propriétés que ce chimiste a signalées relativement à son acide; d'un autre côté, l'acide ditartrique et ses combinaisons montrent toutes les propriétés de l'acide isotartrique de Laurent et Gerhardt, et je n'hésite pas à déclarer l'identité de ces deux acides. Si Laurent et Gerhardt ont contesté une demi-molécule d'eau à l'acide tartrélique de M. Fremy, pour l'identifier avec leur acide isotartridique, moi j'exerce le droit du talion en ôtant la même quantité

d'eau à l'acide isotartrique de Laurent et Gerhardt, pour reconstruire un acide qui possède, sinon les propriétés, au moins la composition de l'acide tartrélique de M. Fremy. Il paraît que Laurent et Gerhardt avaient analysé des sels qui déjà avaient subi une altération ; nous reviendrons plus bas sur cette circonstance.

La température la plus favorable à la formation de l'acide ditartrique est de 140 à 150 degrés, température à laquelle il n'y a pas encore de boursouflement. Dans trois opérations on a pris égard aux rapports quantitatifs et on a trouvé une perte de 6,2, 6,09 et 7,45 pour 100, tandis que le calcul exige une perte de 6 pour 100. Néanmoins, je n'ai pu réussir à retirer par cette méthode l'acide à l'état de pureté, d'abord parce que toujours une petite quantité d'acide métatartrique reste intacte, et d'un autre côté parce que la formation d'acide anhydre au contact des parois du creuset ne peut à peine être évitée, de sorte que l'accord des chiffres cités plus haut n'a pas une grande importance. Un fait plus important au point de vue théorique, c'est que j'ai réussi à produire l'acide ditartrique en chauffant au bain d'huile des équivalents égaux d'acide métatartrique et d'anhydride tartrique renfermés dans des tubes scellés à la lampe ; enfin, j'ai obtenu des ditartrates par la combinaison directe de tartrates avec de l'acide tartrique anhydre.

Concernant l'acide tartrélique de M. Fremy, il doit, selon mes observations, exister une température à laquelle un mélange d'équivalents égaux d'acide ditartrique et d'acide métatartrique possède une certaine stabilité. Dans deux opérations, j'ai obtenu par hasard des sels de chaux et de baryte qui ont fourni à l'analyse 24,4 pour 100 de chaux et 46,5 pour 100 de baryte, chiffres qui s'accordent très-bien avec les tartralates $\text{Ɵ}^4H^4\text{Ɵ}^5 + \frac{3}{4}M^2\text{Ɵ}$ de M. Fremy, ceux-ci exigeant 24,1 pour 100 de chaux et 46,6 pour 100 de baryte. C'est par hasard que M. Fremy a opéré justement à

la température favorable à la production de ce mélange. Quant à cette température, il paraît qu'une erreur s'est glissée dans le Mémoire de M. Fremy; car, tandis qu'il signale (p. 355 et 356) 200 degrés comme la température à laquelle l'acide tartrique entre en fusion et éprouve les transformations précédentes, nous trouvons plus tard (p. 372 et 374) la remarque qu'on ne devait pas dépasser 180 degrés quand il s'agit de la préparation de l'anhydride. Ces deux chiffres ne s'accordent pas, et il paraît que par une faute d'impression on a mis 200 degrés au lieu de 120, température qui est aussi indiquée par M. Erdmann comme le point de fusion de l'acide tartrique, et un acide qui n'a pas été desséché à 100 degrés fond en effet à cette température; mais à cette température la formation de l'acide ditartrique n'a pas lieu. Du reste, M. Fremy lui-même paraît disposé à regarder l'acide tartralique comme un mélange d'acides tartrique et tartrélique; nous changeons tartrique en métatartrique et tartrélique en ditartrique, et de cette manière nous croyons au moins avoir démontré l'exactitude approximative des analyses de M. Fremy. (Ce chimiste a trouvé 23 pour 100 de chaux et 43,5 pour 100 de baryte, et il admet encore $\frac{3}{4}H^2\Theta$ dans ses tartralates.)

L'acide ditartrique obtenu par la combinaison directe de l'acide métatartrique avec l'acide anhydre soluble est une masse gommeuse, très-déliquescente et d'une saveur moins acide que l'acide tartrique; il est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Pour préparer l'acide, on pèse 15 à 20 grammes d'acide anhydre soluble dans un tube de verre lavé préalablement, on y ajoute une quantité à peu près équivalente d'acide tartrique pulvérisé et desséché à 110 degrés, on mélange en agitant le tube scellé et on chauffe pendant un jour de 160 à 170 degrés. On peut prendre un petit surplus d'anhydride parce qu'on ne peut guère éviter que l'acide anhydre n'absorbe l'humidité atmosphérique pendant la pesée, et parce que le sel de chaux insoluble de

l'acide isotartridique permet aisément d'éloigner le surplus de cet acide.

Les ditartrates s'obtiennent, ou par la double décomposition, ou en traitant un acétate par l'acide libre. On se sert pour cela de l'acide cru, les ditartrates solubles pouvant être facilement séparés des sels insolubles de l'acide isotartridique. Les ditartrates à base alcaline et à base de cuivre, de chaux et d'argent se comportent de cette manière, tandis que le sel barytique est difficilement soluble et le sel de plomb insoluble. Les sels sont précipités par l'alcool de leurs solutions aqueuses; les sels alcalins se déposent en un liquide oléagineux; les autres sels, en grands flocons blancs qui se prennent en masse résineuse par l'agitation; desséchés par l'acide sulfurique, ils représentent des masses semblables à la corne, inaltérables au contact de l'air. Le sel de plomb est une poudre blanche.

Le fait que plusieurs ditartrates sont précipités par l'alcool sous la forme oléagineuse ne prouve rien contre la possibilité de les obtenir à l'état cristallisé. Des expériences entreprises dans cette direction m'ont appris que les précipités produits dans des solutions alcooliques se présentent très-souvent sous une forme tout à fait différente des précipités produits dans les solutions aqueuses. Nous avons démontré, l'année précédente (*Annales de Liebig*, t. CXVIII, p. 370), que le sulfate manganeux, sel très-bien cristallisé à ce qu'on sait, se sépare sous forme oléagineuse si l'on ajoute de l'alcool à la solution aqueuse; nous allons donner encore quelques autres exemples très-remarquables. Si l'on ajoute de l'alcool à une solution de tartrate neutre de potasse, sel distinctement cristallisé, on obtient une masse huileuse qui présente tout à fait le même aspect que le précipité produit avec le ditartrate correspondant; même un lavage répété par l'alcool ne produit pas de cristallisation. On sait que les tartrates de chaux et de cuivre se déposent après peu de temps de leurs solutions aqueuses sous forme de

poudres cristallines et sablonneuses; or, si l'on ajoute une solution aqueuse de tartrate neutre de potasse à des solutions alcooliques des acétates de cuivre ou de chaux, on obtient immédiatement de grands flocons bleus ou blancs, qui ne montrent pas la moindre trace de cristallisation et qui restent longtemps suspendus dans le liquide. Si l'on ajoute de l'acide tartrique libre à une solution de tartrate neutre de potasse, incomplétement précipitée par l'alcool, le tartrate acide ne tarde pas à se former; mais au lieu d'une poudre cristalline, comme on le voit ordinairement, on obtient une masse limoneuse, adhérente aux parois du vase. Les solutions alcooliques des acétates barytiques et plombiques sont précipitées par l'acide sulfurique sous forme d'une bouillie épaisse, ressemblant à la colle d'amidon, masse qu'aucun chimiste ne croirait être du sulfate plombique ou barytique. Ce phénomène est très-éclatant si on laisse tomber une goutte d'acide sulfurique concentré dans une solution alcoolique d'acétate barytique; le sulfate barytique se dépose au fond de l'éprouvette en une masse ressemblant entièrement à la silice gélatineuse.

Si les ditartrates résineux sont traités par l'alcool, ils se transforment en une masse cristalline, mais par ce moyen on ne parvient pas à leur ôter les dernières traces d'eau. Aussitôt que l'alcool s'est volatilisé, on obtient de nouveau la masse résineuse, toutefois un peu plus dense. Dans le vide, l'eau est presque entièrement enlevée par l'acide sulfurique; desséché par l'acide sulfurique seul, le sel retient encore une quantité notable d'eau, et cette eau n'est enlevée qu'en partie si l'on chauffe de 150 à 160 degrés, tandis qu'une autre partie se combine avec le ditartrate pour former un métatartrate acide, soluble dans beaucoup d'eau. Il est probable que Laurent et Gerhardt ont analysé des sels séchés de cette manière et que les circonstances indiquées leur ont suggéré l'idée que l'acide isotartrique monobasique a la même composition que l'acide tartrique

bibasique. Je n'ai pu confirmer l'observation de Laurent et Gerhardt que les sels d'argent sont précipités par le ditartrate calcique. Le sel d'argent est soluble, résineux, et se colore à la lumière. Toutes les autres propriétés que Laurent et Gerhardt ont rapportées des isotartrates peuvent sensiblement être transférées aux ditartrates.

Il nous reste encore à ajouter quelques mots sur la production directe des ditartrates, que j'ai essayée sur les sels de potasse, de chaux, de cuivre et d'éthyle. Un mélange d'acide anhydre et de tartrate neutre de potasse a été maintenu en fusion pendant quelque temps; après le refroidissement, la masse fondue a été traitée par de l'eau. Il s'est produit constamment une quantité considérable de crème de tartre, d'un côté parce que l'anhydride attire toujours un peu d'eau, et d'un autre côté parce qu'il est décomposé en partie en fournissant des produits pyrogénés, et que l'eau qui est formée par là se combine avec l'anhydride. La solution, filtrée, précipitée par l'alcool, fournit le sel oléagineux, qui montre toutes les réactions du ditartrate potassique. Tandis que le tartrate neutre de potasse par une addition d'acide tartrique dépose immédiatement une quantité correspondante de crème de tartre, le ditartrate n'est pas précipité par une addition insuffisante d'acide tartrique. En présence d'un excès d'acide, il se comporte comme les autres sels potassiques. Le perchloride ferrique et les sels basiques du chrome peuvent aussi servir pour distinguer les tartrates des ditartrates. Si l'on ajoute de la potasse caustique à un mélange de perchloride ferrique et d'acide tartrique, la solution prend une couleur un peu plus claire, mais il n'y a pas de précipité; si l'on a affaire à l'acide ditartrique, il se produit un précipité jaunâtre, soluble avec une couleur orange par l'addition d'un excès de potasse. Les chlorides basiques du chrome ne sont pas précipités par l'acide tartrique, tandis que des solutions assez étendues se prennent en masse si l'on ajoute de l'acide ditartrique.

Toutes ces réactions, ainsi que la préparation du sel d'argent soluble et du sel de plomb, ont été essayées avec les sels de potasse et de chaux obtenus par les différentes méthodes. Si le tartrate potassique est fondu rapidement et sur le feu libre avec de l'acide tartrique cristallisé, la formation d'une très-petite quantité de ditartrate peut de même être démontrée. Le tartrate acide de potasse chauffé jusqu'au commencement de la décomposition ne donne point de ditartrate; aussi je n'ai pas réussi à produire le ditartrate de cuivre par la voie directe, mais le sel de chaux a fourni des résultats très-favorables.

Le mélange de tartrate de chaux et d'acide anhydre, maintenu pendant quelque temps en fusion et traité ensuite par l'eau, ne laisse que peu de résidu; on obtient également de très-bons résultats en se servant de l'acide tartrique cristallisé. MM. Wurtz et Friedel ont démontré que le lactate acide de chaux perd de l'eau à une température élevée et se transforme en dilactate; le tartrate acide de chaux se comporte de la même manière. On pourrait peut-être objecter que le sel soluble obtenu d'après cette méthode est du tartrate calcique dissous dans l'acide tartrique. A cette objection, je répondrai qu'on s'est servi du tartrate de chaux cristallisé, sel qui est très-peu soluble dans l'acide tartrique. En outre, on a comparé les réactions d'une telle solution avec celles d'une solution de ditartrate, et on les a trouvées tout à fait différentes.

Quand même les modes de formation rapportés plus haut ne laissent point de doute sur la véritable formule

$$\left.\begin{matrix} 2\,C^4H^4O^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3$$

de l'acide ditartrique, on a pourtant déterminé la quantité d'oxyde contenue dans les différents sels; le sel de chaux a été le plus souvent analysé. On a indiqué déjà plus haut les précautions nécessaires pour la dessiccation des ditartrates,

nous nous contentons de donner plus bas une liste des maximums et minimums obtenus par l'analyse et comparés aux chiffres calculés d'après la formule et d'après les analyses de Laurent et Gerhardt.

	Oxyde		Laurent et Gerhardt.	Métartrate acide calculé.
	calculé.	trouvé.		
$C^8H^8Ca^2O^{11}$..	17,5 p. 100	17,3 à 17,8	15,7	16,6
$C^8H^8Ba^2O^{11}$..	37,0	37,2 à 37,5	43,5	35,3
$C^8H^8Cu^2O^{11}$..	23,2	23,1 à 23,4	22,4	22,1
$C^8H^8Pb^2O^{11}$..	45,9	46,2 à 46,8		
$C^8H^8Ag^2O^{11}$..	46,8	46,6		

On voit bien que les chiffres de Laurent et Gerhardt n'admettent point de conclusion quant à l'existence d'isotartrates isomères aux métatartrates acides; ces chiffres, au contraire, paraissent confirmer que ces chimistes ont analysé des sels déjà décomposés.

Éther ditartrique. $\left.\begin{matrix}2C^4H^4O^4\\2C^2H^5\end{matrix}\right\}O^8$.—L'éther tartrique (1) et l'acide tartrique anhydre ont été combinés directement en renfermant des équivalents égaux dans des tubes scellés et en chauffant pendant un jour à 120 degrés; un surplus d'anhydride est séparé par l'éther absolu, qui dissout seulement l'éther ditartrique. L'éther est oléagineux à 100 degrés, à la température ordinaire il est solide et transparent comme de la graisse; même à —12 degrés il ne montre point de tendance à la cristallisation. Il est soluble dans l'eau, l'alcool

(1) *Éther tartrique.* — On s'est servi, pour sa préparation, d'une modification du procédé de Démondésir. La solution alcoolique d'acide tartrique, saturée par du gaz chlorhydrique, a été exposée pendant quelques jours à la lumière solaire, ensuite on a étendu le mélange par trois ou quatre fois son volume d'éther-alcool et on a ajouté du carbonate de baryte. Par là, les acides chlorhydrique, tartrique et vinotartrique sont précipités; on filtre, on distille jusqu'à ce que le point d'ébullition se soit élevé à environ 90 degrés (il se dépose encore un peu de sel), et on dessèche au bain-marie.

et l'éther, inodore et sans saveur caractéristique. La solution aqueusese transforme peu à peu en acide vinotartrique :

$$\left.\begin{matrix}2\,C^4H^4O^4\\ 2\,C^2H^5\end{matrix}\right\}O^3 + H^2O = \left.\begin{matrix}2\,C^4H^4O^4\\ H\,C^2H^5\end{matrix}\right\}O^2.$$

Par une solution de potasse chaude l'éther est facilement décomposé en donnant un précipité de crème de tartre.

D'après M. Fremy, la formation de l'acide tartrique anhydre est précédée par des combinaisons qui, pour la saturation, exigent moins de base que l'acide ditartrique. Cette observation faisait prévoir l'existence d'acides tartriques avec plus de 2 équivalents de radical dans une seule molécule, mais je n'ai pu réussir à obtenir des composés de ce genre.

2. *Acide isotartridique.*

Si nous présentons les rapports entre les acides succinique, malique et tartrique par les formules :

$$\left.\begin{matrix}C''^2H^4\,C''^2O^2\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2,\quad \left.\begin{matrix}C'''^2H^3\,C''^2O^2\\ H^3\end{matrix}\right\}O^3,\quad \left.\begin{matrix}C^{\mathrm{IV}2}H^2\,C''^2O^2\\ H^4\end{matrix}\right\}O^4,$$

nous avons dans l'acide tartrique un composé tétratomique et bibasique. Or, les acides polyatomiques peuvent perdre 2 équivalents d'hydrogène typique sous forme d'eau, de manière qu'il reste encore un acide mono ou bibasique. Nous en avons un exemple dans l'acide tartrique, qui est transformé par là en acide isotartridique :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^2O^2\\ H^2H^2\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{Acide tartrique.}} - H^2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^2O^2\\ H^2\end{matrix}\right\}O^3}_{\text{Acide isotartridique.}}$$

Pour rapporter un exemple de la chimie minérale, ces deux combinaisons organiques montrent des relations analogues à celles que présentent les silicates neutres dits hy-

dratés $RO, SiO^2 + HO$ et les silicates anhydres RO, SiO^2 :

$$\left.\begin{matrix} Si^{IV} \\ H^4 \end{matrix}\right\} \Theta^4 \qquad \left.\begin{matrix} Si \\ H^2R^2 \end{matrix}\right\} \Theta^4 \qquad \left.\begin{matrix} Si \\ R^2 \end{matrix}\right\} \Theta^3$$

Acide silicique. Silicate hydraté, anhydre.

ou comme les acides phosphorique, pyrophosphorique et (di) métaphosphorique :

$$\left.\begin{matrix} 2P'''\Theta \\ H^6 \end{matrix}\right\} \Theta^6 \qquad \left.\begin{matrix} 2P'''\Theta \\ H^4 \end{matrix}\right\} \Theta^5 \qquad \left.\begin{matrix} 2P'''\Theta \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^4.$$

En partant de ce point de vue, il y avait un intérêt scientifique à répéter les expériences de Laurent et Gerhardt sur l'anhydride tartrique soluble qui, d'après eux, renfermerait encore de l'hydrogène remplaçable par du métal. L'anhydride traité par les alcalis caustiques fournit immédiatement des ditartrates ; sa solution, après quelque temps, est transformée en acide ditartrique, et il aurait bien pu s'y trouver une méprise comme chez l'acide isotartrique, surtout lorsqu'on songe que les analyses des tartrélates de M. Fremy peuvent aussi bien être rapportées aux ditartrates.

Cependant, l'étude des réactions de l'acide isotartridique bientôt fait apercevoir qu'on avait affaire à une combinaison différente de l'acide ditartrique ; notamment, j'ai pu confirmer les données de Laurent et Gerhardt concernant l'insolubilité des sels de chaux, de baryte et de cuivre. En se combinant avec de l'eau, ces sels se transforment immédiatement en métatartrates, sans former d'abord de ditartrates. Il en est bien autrement avec les sels alcalins isotartridiques, qui sont précipités sous forme oléagineuse par une addition d'alcool à la solution aqueuse ; ils se transforment très-facilement en ditartrates. Pour obtenir le sel de chaux, on commençait par ajouter de l'alcool aux solutions mélangées d'isotartride et d'acétate de potasse ; la

masse huileuse a été lavée plusieurs fois avec de l'alcool, dissoute dans une petite quantité d'eau et ajoutée à une solution d'acétate de chaux. Cette opération ne dure que cinq minutes tout au plus, et néanmoins une partie considérable d'isotartride se trouvait transformée en acide ditartrique. Il nous reste à dire que la solution d'isotartride a été chaque fois nouvellement préparée. Laurent et Gerhardt ont déjà fait observer que l'isotartride, traité par les alcalis caustiques, se change immédiatement en ditartrate.

Il restait encore à vérifier la composition des isotartrates. Dans ce but, nous avons déterminé la quantité d'oxyde et nous allons donner les chiffres moyens, comparés aux analyses des autres chimistes :

	Calculé.		Schiff.	Fremy.	Laurent et Gerhardt.
$C^4H^8CaO^5$...	18,6	p. 100	18,7	17,4	18,1
$C^4H^8BaO^6$...	38,3	»	38,1	37,5	37,5
$C^4H^5PbO^5$...	47,6	»	47,4	46,9	47,2
$C^4H^3CuO^5$...	24,5	»	24,8	»	»

Par ces données et par rapport à une expérience de Laurent et Gerhardt qui fait prévoir un sel $C^4H^2Pb^2O^5$, nous pouvons regarder comme assuré que l'acide tartrique anhydre soluble — l'acide isotartridique ou tartrélique — est un acide diatomique et monobasique.

3. *Basicité de l'acide tartrique.*

La constitution déjà souvent discutée des tartrates stibiométalliques séchés à 220 degrés est en rapport intime avec l'existence de l'acide isotartridique. Partant de la formule $C^4H^4M(SbO)O^6$ pour les sels séchés à 100 degrés, Laurent et Gerhardt ont regardé les sels séchés à 220 degrés comme des isotartrates, $C^4H^2M(SbO)O^5$. Il y a cinq ans que j'ai avancé qu'on n'avait pas besoin d'admettre un autre acide dans ces combinaisons (*Annales de Liebig*, t. CIV, p. 329). Aujourd'hui, où la nature tétratyl-

atomique de l'acide tartrique est acceptée par beaucoup de chimistes, les formules typiques

Acide tartrique.	Tartrates stibiométalliques. A 100 degrés.	Tartrates stibiométalliques. A 220 degrés.
$\left.\begin{matrix} C^4H^2O^2 \\ H^2H^2 \end{matrix}\right\} O^4$	$\left.\begin{matrix} C^4H^2O^2 \\ H^2M.(SbO) \end{matrix}\right\} O^4$	$\left.\begin{matrix} C^4H^2O^2 \\ M'''.Sb \end{matrix}\right\} O^4$

seront admises plus généralement, et on n'hésitera pas à formuler de la même manière les tartrates analogues :

Tartrate boropotassique à 100°...	$C^4H^4K(B'O)O^6$	Soubeiran.
Tartrate boropotassique à 285°...	$C^4H^2KB'''O^6$	Soubeiran.
Tartr. bismuthopotassique à 100°.	$C^4H^2KBi'''O^6$	Schwarzenberg.
Tartrate d'antimonyle à 100°....	$C^4H^4(SbO)^2O^6$	Berzélius.
Tartrate d'antimonyle à 190°....	$C^4H^4(SbO)Sb'''O^6$	Berzélius.
Tartrate ferropotassique........	$C^4H^4K(FeO)O^6$	Wittstein.
Tartrate ferropotassique........	$C^4H^2KFe'''O^6$	Wittstein.

Nous avons étudié les réactions d'une solution récemment préparée de tartre stibié séché à 220 degrés, et nous n'avons pu trouver la moindre différence des réactions du sel ordinaire. Quand même on voudrait admettre une prompte transformation en acide tartrique, on avouera qu'après deux minutes tout au plus une petite partie d'isotartrate aurait dû encore être intacte. Comme l'acide isotartrique ne se transforme pas momentanément en acide tartrique, on est obligé d'attribuer à la *base* la propriété de se combiner immédiatement avec une molécule d'eau, et on conçoit bien que cette supposition favorise beaucoup notre manière de voir.

Berzélius, il est vrai, a obtenu un acide différent de l'acide tartrique, en décomposant par l'hydrogène sulfuré une suspension du sel dans de l'alcool absolu et bouillant; la décomposition s'est accomplie très-lentement, et aujourd'hui nous savons que dans les circonstances où Berzélius a

exécuté cette expérience, de l'acide éthylotartrique a dû se produire. Du reste, il n'est pas vraisemblable que l'acide tartrique en présence d'une quantité suffisante de base se transformât en une de ses modifications ; au contraire, nous observons dans beaucoup de cas que les sels des acides modifiés se transforment en tartrates à une température élevée. Si enfin l'acide dans les sels se comporte comme l'acide libre, on ne comprend pas pourquoi seulement quelques-uns et point tous les tartrates peuvent éprouver cette transformation. Nous démontrerons, par les expériences suivantes, que les tartrates desséchés à 200 degrés ne sont pas identiques aux isotartrates.

L'isotartrate de chrome, d'après ce qu'on a dit plus haut, forme une masse gélatineuse verte, insoluble dans l'eau ; nous avons tâché d'obtenir ce même sel, en enlevant une molécule d'eau au tartrate chromique. L'hydrate de chrome est aisément dissous par l'acide tartrique, et on obtient un liquide violet acide. Sur une addition d'alcool des flocons de même couleur se déposent, qui, desséchés au-dessus de l'acide sulfurique, donnent une masse bleu foncé, soluble dans l'eau. A 130 degrés, la composition de ce sel est $\mathrm{C^4 H^5 (Cr O) O^6}$ (oxyde trouvé, 35,7 ; calculé, 35,6 pour 100) ; à 220 degrés ce sel perd une molécule d'eau (trouvé, 8,1 ; calculé, 8,22 pour 100) et abandonne une combinaison $\mathrm{C^4 H^3 Cr''' O^6}$; cette dernière, qui est d'un violet clair, se dissout très-lentement avec la même couleur et est tout à fait *différente* de l'isotartrate. L'analyse de ce sel permet de le regarder encore comme un isotartrate ; l'expérience suivante nous fait connaître un sel qui contient 4 équivalents de métal et qui ne peut absolument pas être regardé comme un isotartrate.

Les premières expériences exécutées dans cette direction, en chauffant les tartrates de plomb, de zinc et de cuivre avec les oxydes correspondants, n'ont pas fait ob-

server un dégagement d'eau, et je recommençai mes expériences avec des sels basiques. D'après M. Erdmann, l'ébullition d'une solution ammoniacale de tartrate de plomb fournit un sel avec 4 équivalents d'oxyde; en effet, ce sel a la composition $Pb^2\Theta$, $C^4H^4Pb^2\Theta^6$, s'il a été desséché au-dessus de l'acide sulfurique. A 130 degrés ce sel perd encore une molécule d'eau (trouvé, 3,1-3,3; calculé, 3,1 pour 100) et abandonne une poudre blanche de la formule $C^4H^2Pb^4\Theta^6$ (oxyde trouvé, 79,7-79,9; calculé, 79,8 pour 100). Une suspension aqueuse de ce sel est aisément décomposée par l'hydrogène sulfuré, et l'on obtient par là de l'acide tartrique ordinaire. Comme le tartrate de plomb $C^4H^4Pb^2\Theta^6$ ne perd pas d'eau à 130 degrés, notre sel ne peut pas être regardé comme $Pb^2\Theta$, $C^4H^2Pb^2\Theta^5$. De même que les acides lactique et salicylique, l'acide tartrique peut fournir des sels correspondants à l'atomicité, si les bases sont offertes sous des conditions favorables.

Le *tartrate stanneux*, obtenu par la précipitation du chlorure au moyen d'un tartrate neutre, a la composition $C^4H^4Sn^2\Theta^6$ à 130 degrés (oxyde trouvé, 56,33; calculé, 56,4 pour 100). Comme les sels stanneux se transforment souvent en sels stanniques à une température élevée, j'espérais obtenir par cette voie le sel $C^4H^2Sn^{IV}\Theta^6$; on a chauffé même jusqu'au commencement de la décomposition, sans qu'il y ait eu oxydation. Comme l'ammoniaque décompose le sel en précipitant de l'hydrate stanneux, on n'a pu se procurer un sel basique.

Le tartrate de zinc, précipité de l'acétate par l'acide libre et séché au-dessus de l'acide sulfurique, est une poudre blanche et cristalline de la formule

$$C^4H^4Zn^2\Theta^6 + 2H^2\Theta.$$

	Calculé.	Trouvé.
Eau...........	14,5	14,5 p. 100.
Oxyde.........	32,3	32,4

La solution ammoniacale se trouble par une ébullition prolongée, et enfin se prend en masse. On éloigne le liquide d'abord en pressant le sel dans un sac de linge, on le comprime ensuite dans des doubles de papier, enfin on dessèche les lames au-dessus de l'acide sulfurique; on les obtient par là transparentes comme du parchemin. Le liquide contient du tartrate ammonique; le sel a la composition

$$Є^4H^4(NH^3Zn)^2Θ^6 + 2ZnHΘ;$$

il se forme d'après l'équation

$$2Є^4H^4(N^2H^6Zn)^2Θ^6 + 2H^2Θ$$
$$= Є^4H^4(NH^3Zn)^2Θ^6 + 2ZnHΘ + Є^4H^4Am^2Θ^6.$$

A 160 degrés le sel perd une molécule d'eau et la moitié de l'ammoniaque; mais même à 200 degrés, température à laquelle le sel commence à jaunir, l'autre moitié ne se dégage pas complétement.

	Calculé.	Trouvé.
$H^2Θ + NH^3$....	10,2	10,2 pour 100.
$H^2Θ + 2NH^3$...	15,1	14,3
$2Zn^2Θ$........	46,5	46,5

Comme il y avait décomposition complète au-dessus de 200 degrés, on a dû renoncer à la production d'un sel $C^4H^2Zn^4Θ^6$. Plus tard on a répété encore plusieurs fois la préparation du sel plombique, et l'on a toujours obtenu le résultat rapporté plus haut.

4. *Basicité de l'acide citrique.*

On a exécuté seulement quelques expériences sur le citrate de fer; pour constater si l'acide citrique, censé tétratomique, possède des propriétés analogues à l'acide tar-

trique. Le sel a été préparé en chauffant l'acide avec un excès d'hydrate ferrique; séché à la température ordinaire, il a la formule

$$C^6H^7\,(Fe\Theta)\,\Theta^7 + 2H^2\Theta.$$

A 120 degrés, le sel perd $1\frac{1}{2}H^2\Theta$; à 150 degrés il en perd autant, et l'on obtient en effet le citrate tétratypique

$$C^6H^5Fe'''O^7.$$

	Calculé.	Trouvé.
Perte à 120°....	9,0	9,0 pour 100.
Perte à 150°....	9,2	9,1
Oxyde de fer...	26,8	26,8

Le sel est complétement soluble, et il est dissous même plus facilement que le sel hydraté. Un citrate de fer ammoniacal, préparé au moyen de ce sel et séché à 170 degrés, a montré de même la composition

$$C^6H^5Fe'''\Theta^7.$$

	Calculé.	Trouvé.
Oxyde........	32,7	32,9 pour 100.

Un produit en petites lames brillantes, rouges de grenat, vendu en France comme citrate de fer, contient aussi de l'ammoniaque; mais ce sel n'est pas déliquescent comme le citrate de fer ammoniacal ordinaire. Les chiffres obtenus par l'analyse correspondent de très-près à la formule

$$C^6H^5Am\,(Fe\Theta)^2\Theta^7 + 4H^2\Theta.$$

Les $4H^2\Theta$ se dégagent à 140 degrés; au-dessus de 200 degrés l'ammoniaque se dégage, et encore une molécule d'eau, et on obtient un sel $C^6H^5Fe'''\,(Fe'\Theta)\,\Theta^7$, comparable au tartrate d'antimonyle $C^4H^2Sb'''\,(Sb\Theta)\,\Theta^6$ de Berzélius.

D'après J. Gay-Lussac, le citrate de cuivre

$$CuH\Theta,\ C^6H^5Cu^3\Theta^7 + H^2\Theta$$

perd $2H^2O$ à 150 degrés; de manière qu'un sel tétratypique $C^6H^4Cu^4O^7$ doit se former.

Il résulte de ces données que l'acide citrique doit contenir 4 équivalents d'hydrogène remplaçable par du métal.

5. *Acide disuccinique.*

L'acide succinique, de même que l'acide tartrique, perd une demi-molécule d'eau à une température élevée. La combinaison s'obtient presque pure par une simple sublimation de l'acide succinique; les petites aiguilles qui se produisent ne présentent rien d'hétérogène sous le microscope, de manière que ces aiguilles ne peuvent pas être regardées comme un mélange d'équivalents égaux d'acide et d'anhydride. D'après les analyses de MM. d'Arcet, Liebig et Wöhler, l'acide sublimé a la composition $C^8H^{10}O^7$; la supposition que toujours la moitié de l'acide devait se sublimer sans éprouver une altération n'est pas admissible. Les rapports entre l'acide succinique et l'acide sublimé sont exprimés par les formules

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} C^4H^4O^2 \\ H^2 \end{array}\right\} O^2}_{\text{Acide succinique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} 2\,C^4H^4O^2 \\ H^2 \end{array}\right\} O^3}_{\text{Acide disuccinique.}}$$

Les disuccinates sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, et se transforment très-facilement en succinates. L'acide disuccinique ne décompose pas les acétates.

MM. Wurtz et Friedel ont déjà démontré que l'acide succinique peut faire partie de composés condensés; ils ont produit un éther lactosuccinique. Cet éther peut être comparé au titanite ou à l'acide chromosulfurique de M. Bolley.

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} C^4H^4O^2 \\ C^3H^4O \\ Ac^2 \end{array}\right\} O^4}_{\text{Éther lactosuccinique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} TiO \\ SiO \\ Ca^2 \end{array}\right\} O^3}_{\text{Titanite.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} SO^2 \\ CrO^2 \\ H^2 \end{array}\right\} O^3}_{\text{Acide chromosulfurique.}}$$

Une série d'expériences que nous rapporterons plus tard démontrent que les chromosulfates et les combinaisons analogues peuvent être obtenus par la double décomposition, méthode dont on s'est servi pour préparer les combinaisons polyéthyléniques et polylactiques. Les expériences démontrent de nouveau que les lois qui président aux transformations des corps organiques peuvent être immédiatement appliquées à la chimie minérale.

6. *Basicité et atomicité.*

On sait que quelques séries d'acides organiques, traitées par la potasse fondue, montrent une différence très-prononcée. Les acides gras, la série lactique, etc., font naître un carbonate, tandis que la série oxalique, plusieurs acides végaux, etc., fournissent un oxalate. Nous pouvons faire ressortir ces régularités dans les formules, si nous y écrivons séparément le radical carbonyle par CO dans les uns et le radical oxalyle C^2O^2 dans les autres. (Pour CO, plusieurs chimistes ont déjà admis ce mode de formulation.) Cela étant, nous trouvons que le reste du radical de ces acides consiste dans un carbure d'hydrogène qui, par degrés, parcourt la série

$$C^nH^{2n},\ C^nH^{2n-1},\ C^nH^{2n-2},\ C^nH^{2n-3},\ \text{etc.}$$

Dans le tableau que nous allons donner, la basicité des radicaux est exprimée par le nombre de leurs équivalents d'oxygène (Kekulé); mais, chose remarquable, les formules nous donnent en même temps le type (l'atomicité) de chaque acide, dans l'atomicité du carbure d'hydrogène, qui, dans le radical, est combiné avec CO ou C^2O^2.

Groupe carbonique.

$$\left.\begin{matrix} C^{n}H'^{2n+1}.C\Theta \\ H \end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix} C^{n}H''^{2n}.C\Theta \\ H^{2} \end{matrix}\right\}\Theta^{2} \qquad \left.\begin{matrix} C^{n}H'''^{2n-1}.C\Theta \\ H^{3} \end{matrix}\right\}\Theta^{3}.$$

$C^{2}H^{4}\Theta^{2}$ acét.	$C^{2}H^{4}\Theta^{3}$ glyc.	$C^{2}H^{4}\Theta^{4}$ glyoxyl.
$C^{3}H^{6}\Theta^{2}$ prop.	$C^{3}H^{6}\Theta^{3}$ lact.	$C^{3}H^{6}\Theta^{4}$ glycér.
⋮	⋮	⋮

Groupe oxalique.

$$\left.\begin{matrix} C''^{n}H^{2n}.C^{2}\Theta^{2} \\ H^{2} \end{matrix}\right\}\Theta^{2} \qquad \left.\begin{matrix} C^{n}H'''^{2n-1}C^{2}\Theta^{2} \\ H^{3} \end{matrix}\right\}\Theta^{3} \qquad \left.\begin{matrix} C^{\mathrm{IV}n}H^{2n-2}.C^{2}\Theta^{2} \\ H^{4} \end{matrix}\right\}\Theta^{4} \qquad \left.\begin{matrix} C^{n}H^{\mathrm{VI}2n-4}.C^{2}\Theta^{2} \\ H^{6} \end{matrix}\right\}\Theta^{6}$$

$C^{2}H^{2}\Theta^{4}$ oxal.			
$C^{3}H^{4}\Theta^{4}$ mal.	$C^{3}H^{4}\Theta^{5}$ tartron.		
$C^{4}H^{6}\Theta^{4}$ succ.	$C^{4}H^{6}\Theta^{5}$ mal.	$C^{4}H^{6}\Theta^{6}$ tartr.	
⋮	⋮	⋮	$C^{6}H^{10}\Theta^{8}$ muc.
		$C^{7}H^{12}\Theta^{6}$ quin.	

Nous pourrions développer encore un groupe $C^{3}\Theta^{3}$, mais jusqu'à présent nous ne connaissons que peu de représentants de ce groupe. Il y entre par exemple

$$\left.\begin{matrix} C^{n}H^{\mathrm{IV}2n-2}.C^{3}\Theta^{3} \\ H^{4} \end{matrix}\right\}\Theta^{4} \qquad \left.\begin{matrix} C^{3}H^{\mathrm{IV}4}.C^{3}\Theta^{3} \\ H^{4} \end{matrix}\right\}\Theta^{4} \text{ acide citrique.}$$

On s'aperçoit aisément que ce système renferme une réunion des systèmes de M. Kekulé (*Annales de Liebig*, t. CXVII, p. 128) et de M. Schiel (t. CXVI, p. 107), systèmes s'excluant l'un l'autre en apparence. Le groupe carbonique renferme toutes les séries d'oxydation (les échelles de combustion!) de C^nH^{2n}, le groupe oxalique celles de C^nH^{2n-2}, etc.; dans le premier groupe nous trouvons les acides monobasiques, dans le second les acides bibasiques, etc.; enfin, dans la première série verticale, nons avons les acides monatomiques, dans les suivantes les acides ditriatomiques, etc.

Mais le système que nous venons de tracer renferme aussi la clef pour calculer la basicité, toute abstration faite des formules rationnelles; ce système nous fera connaître un rapport intime entre la basicité et l'atomicité. Désignons la basicité (le nombre d'équivalents d'hydrogène aisément remplaçables) par B, le type (l'atomicité) par T, et résumons les acides cités plus haut dans la formule générale

$$C^nH^{2n-x}O^y,$$

et nous trouvons les relations suivantes :

I. Pour $x=0$ nous avons $B=1$,
» $x=2$ » $B=2$,
» $x=4$ » $B=3$, etc.,
» $x=2a$ » $B=(1+a)$,

et puisque

» $\frac{x}{2}=a$ » $B=1+\frac{x}{2}$.

II. Pour $B=1$ et $y=2$ nous avons $T=1=2-1$,
» $B=1$ et $y=3$ » $T=2=3-1$,
» $B=2$ et $y=5$ » $T=3=5-2$,
et si nous généralisons » $T=y-B=y-\left(1+\frac{x}{2}\right)$.

Moyennant ces formules, on trouvera la basicité et le type de ces acides, seulement eu égard aux proportions relatives des constituants. Nous trouvons par exemple :

Acide acétique..	$C^2H^4O^2$	$B=1$ et $T=1$,	
» lactique..	$C^3H^6O^3$	$B=1$ et $T=2$,	
» sébacique.	$C^{10}H^{18}O^4$	$B=2$ et $T=2$,	
» citrique...	$C^6H^8O^7$	$B=3$ et $T=4$,	
» tartrique..	$C^4H^6O^6$	$B=2$ et $T=4$,	
Alcool.........	C^2H^6O	$B=0$ et $T=1$	$(x=-2)$,
Glycol.........	$C^2H^6O^2$	$B=0$ et $T=2$,	
Glycérine......	$C^3H^8O^3$	$B=0$ et $T=3$.	

Puisque C^nH^{2n} chez les acides du groupe carbonique devient C^nH^{2n-8} pour les acides aromatiques, on pourra facilement transformer les formules pour calculer B et T aussi pour ces acides. Pour l'acide carbonique hydraté hypothétique, nous trouvons, il est vrai, $T=2$, mais $B=1$. Si la règle manque une fois, les autres écarts ne manqueront pas d'être découverts, et l'on trouvera peut-être que nos formules se prêtent aussi peu à une généralisation que les autres formules qui ont été proposées; au moins notre formule fait abstraction de toute formule rationnelle.

Nous rapportons encore quelques expériences sur la formation artificielle de plusieurs acides végétaux. Les acides citrique, tartrique, etc., peuvent être décomposés en acide oxalique et en acide acétique, et, en combinant ces derniers acides, nous avons voulu reproduire les acides végétaux indiqués plus haut. Dans ce but, nous avons fait agir le chlorure d'acétyle d'après les équations suivantes :

$C^2HKO^4 + C^2H^3OCl = KCl + C^4H^4O^5$ (anhydride tartrique).
$C^2K^2O^4 + 2C^2H^3OCl = 2KCl + C^6H^6O^6$ (acide fumarique).
$C^4H^5KO^6 + C^2H^3OCl = KCl + C^6H^8O^7$ (acide citrique).

En effet, il y avait décomposition : il se formait du chlorure de potassium, mais les autres produits n'étaient rien que de l'acide acétique, un peu d'aldéhyde, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone. Ces derniers ne tardaient pas à faire éclater les tubes.

RECHERCHES SUR L'AMÉLIORATION DES FONTES;

PAR M. LE GUEN,
Chef d'escadron d'artillerie.

Le projet adopté en 1860 d'armer les côtes de canons rayés en fonte de fer avait rendu opportune l'étude de l'amélioration des fontes. Vers le commencement de 1861, j'adressai à M. le Ministre de la Guerre un Mémoire où je signalais le wolfram comme moyen d'atteindre ce but. La proposition de faire usage de ce minéral se présentait alors pour la première fois au Ministère de la Guerre; dans l'intention de confirmer la théorie par la pratique et d'apprécier le degré d'utilité de l'application que j'indiquais, je fis à cette époque des expériences avec du wolfram français, et cette année j'en ai entrepris de nouvelles avec des minerais d'origine française et allemande.

Cette substance, qu'on rencontre dans les terrains anciens de plusieurs contrées de l'Europe et dans tous les gisements d'étain oxydé, est l'unique sel double de l'acide tungstique; les proportions des bases (protoxydes de fer et de manganèse) varient avec la mine d'où on le retire. Celle qui existe en France à sept lieues (est) de Limoges fournit un minerai engagé dans une roche de quartz très-dure et qu'on exploite à l'aide de la poudre; sa couleur noire contraste avec celle du quartz auquel il est fortement uni. Opaque, d'une pesanteur spécifique égale à 7,3, il cristallise dans une forme qui n'offre pas beaucoup

de netteté, sa texture lamelleuse présente des faces de clivage d'un éclat métallique. Il contient des matières étrangères, du soufre, de l'arsenic.

Le wolfram allemand, dont je me suis servi, provenait de Zinnwald, en Bohême. Il est gris de fer foncé, d'un éclat moins brillant, d'une texture plus confuse; ses faces de clivage sont plus petites et leur sens plus difficile à distinguer. On y rencontre çà et là du mica en petite quantité, mais je n'y ai point aperçu les teintes irisées qu'on remarque sur quelques fragments du wolfram français.

Pour allier à la fonte les métaux qu'il renferme, il est inutile d'en opérer d'avance la réduction, elle a lieu naturellement au milieu de la masse en fusion et aux dépens du carbone de la première. On remarque, en effet, à la surface du bain métallique, de légères flammes bleuâtres dues à de l'oxyde de carbone qui se forme par la réaction chimique des matières. Ainsi la diminution du carbone et la présence du tungstène tendent à rapprocher l'alliage de la nature de l'acier. On pulvérise et l'on grille préalablement le minerai français, afin de le débarrasser le plus possible du soufre et de l'arsenic qu'il contient; la poudre noirâtre et très-pesante qu'il forme alors doit être amenée à un grand degré de finesse pour faciliter le mélange. Quant au minerai allemand, il est seulement pulvérisé et je l'ai employé sans autre préparation. Le tungstène à l'état métallique est presque infusible lorsqu'on l'expose seul au feu d'un fourneau; mais l'influence des éléments avec lesquels il se trouve combiné dans le wolfram, jointe à leur mélange avec ceux de la fonte, en rend la fusion plus facile, car on parvient sans grand'peine à les fondre ensemble.

Mes expériences de 1861 ont été faites avec du wolfram français. Voulant opérer sur une fonte déterminée et susceptible de donner des résultats comparables, je m'étais procuré de la fonte anglaise grise, à la marque Gartsherrie, qu'on a fondue d'abord et réduite en barre de plus petites

dimensions. La fonte employée était donc de seconde fusion. J'ai cherché les changements de ténacité produits par des additions de wolfram s'accroissant successivement de ½ pour 100, et j'ai suivi les procédés en usage dans l'artillerie pour essayer le métal des boulets. Ainsi, des barreaux ayant 4 centimètres d'équarrissage et 30 de longueur ont été coulés debout dans des moules en sable. Réduits à 20 centimètres par la suppression de leurs masselottes, ils étaient placés l'un après l'autre sur les arêtes horizontales et parallèles de deux supports en fer fortement consolidés et laissant, entre leurs arêtes, un intervalle de 16 centimètres. Enfin, nous éprouvions chacun de ces barreaux par le choc d'un boulet de 12 kilogrammes tombant librement sur leur milieu et dont la hauteur était augmentée peu à peu jusqu'à la rupture. Un creuset en terre réfractaire servait à fondre les matières; lorsqu'il était chauffé au rouge, j'y mettais en même temps la fonte et le wolfram, on le recouvrait d'une brique et l'on continuait à activer le feu. La fusion étant complète, on brassait pour rendre le mélange plus intime, puis on coulait dans les moules. J'ai pratiqué ainsi cinq coulées, la première avec de la fonte pure, les autres en y ajoutant 1, 1 ½, 2 et 2 ½ pour 100 de minerai, de manière à obtenir des alliages à ces divers titres. Les épreuves démontrèrent que la ténacité croissait à chaque addition de wolfram; à la dose de 2 ½ pour 100 elle avait augmenté d'un tiers, c'est-à-dire dans le rapport de 4 à 3. La dureté progressait aussi de manière à faire présumer qu'on approchait de la limite où, cette propriété de l'alliage continuant à croître, l'autre suivrait une marche inverse. En effet, ayant plus tard coulé un barreau avec la même fonte additionnée de 3 pour 100 de wolfram, je le soumis à l'épreuve du boulet, et sa ténacité fut inférieure à celle précédemment obtenue. En conséquence, 2 ½ pour 100 me paraît être la proportion capable de donner à l'alliage son maximum de ténacité lorsqu'on opère sur une fonte neuve et grise de la nature

de celle que j'ai indiquée. La composition des fontes étant variable, le rapport le plus favorable variera aussi, mais il est probable que ces variations seront renfermées dans des limites assez restreintes. On peut en déduire par analogie que, lorsque la fonte à traiter est dure et très-résistante, la quantité nécessaire de wolfram doit diminuer; dans ce cas, en adoptant la proportion de 2 pour 100 comme la plus avantageuse, il est probable qu'on approche beaucoup de la vérité.

Ces barreaux d'essai, cassés en différents points, ont paru d'une grande homogénéité, et la fonte, malgré l'augmentation de dureté, se prêtait au travail du burin.

Il était intéressant, 1° de s'assurer directement si les fontes composées les plus résistantes sont susceptibles de s'améliorer par le même moyen, 2° de connaître l'influence de plusieurs fusions successives; 3° enfin de comparer entre eux les effets du minerai français et du minerai allemand. Tel a été l'objet des expériences que j'ai exécutées en 1863 à la fonderie du port de Brest, d'après les méthodes usitées dans cet établissement.

La première expérience a porté sur un métal composé, à poids égaux, de vieille fonte truitée et de fonte neuve anglaise à la marque d'Yféra-Anth; cette dernière étant reconnue comme ayant donné précédemment de très-bons résultats. 60 kilogrammes de ce mélange fondus dans un creuset en plombagine, qu'on recouvrait d'un couvercle en tôle, ont donné deux barreaux, chacun de $1^{m},10$ de longueur sur 5 centimètres d'équarrissage.

Nous avons ensuite coulé deux autres barreaux semblables avec les mêmes fontes alliées de wolfram français dans une proportion de très-peu inférieure à 2 pour 100. Moitié seulement de la fonte fut mise d'abord au creuset, et une fois cette moitié fondue, j'y versai le wolfram, en ayant soin de brasser; puis on ajouta le reste des fragments de fonte qu'on avait préalablement chauffés au rouge pour

moins refroidir le métal déjà fondu. En procédant ainsi l'on soustrait le minerai au contact de l'air, et son mélange immédiat en rend la réduction plus facile. Toute la matière étant en fusion, on continua à chauffer pendant une demi-heure, et après un nouveau brassage la coulée eut lieu.

Ces divers barreaux ont été coulés à la remonte dans des moules en sable ayant l'inclinaison de $\frac{1}{10}$ avec le plan horizontal. Nous les avons soumis à des épreuves de flexion poussées jusqu'à la rupture, à l'aide d'une machine destinée à cet usage. C'est une balance romaine dont le poids est supporté par un bras de levier gradué le long duquel il se meut au moyen d'une vis. On place le barreau sur deux couteaux en acier espacés de 50 centimètres, de manière que le milieu de la partie qu'on veut éprouver soit pressé par un autre couteau sur lequel porte le bras de levier. Celui-ci est d'abord tenu en équilibre par un contre-poids; lorsqu'on veut commencer l'épreuve, on fait avancer le poids à l'aide de la vis, le bras de levier pèse alors sur le barreau et les graduations indiquent l'effort que ce dernier a à supporter. La face du barreau mise par-dessus et en contact avec le couteau de pression était l'une des faces latérales dans le moule, parce que les faces supérieure et inférieure dans le moule se trouvant dans une situation inverse, il en doit résulter une certaine différence dans la force du métal. Un appareil adapté à la machine donnait en même temps les flèches de courbure. La longueur des barreaux était suffisante pour donner trois ruptures; nous mesurions avec soin la section près de la rupture et l'on en déduisait la résistance par unité de surface. La moyenne des résistances ainsi trouvées étant admise comme proportionnelle à la force des barreaux, la différence de ces moyennes représentait celle des ténacités. Dans le cas actuel, l'épreuve a constaté que la fonte alliée de wolfram l'emportait de $44^{kil},4$ par centimètre carré sur la même fonte non alliée.

Voulant examiner l'effet que produirait une seconde fu-

sion, j'avais introduit la fonte neuve par moitié dans la composition du métal; quantité plus grande que celle reconnue propre à donner le maximum de ténacité, mais qui permettait de fondre de nouveau sans courir le risque de voir la fonte devenir blanche et aigre. En effet, après cette opération, l'une et l'autre restèrent grises et faciles à travailler. Je remis donc au creuset, en les séparant par espèce, des fragments provenant des barreaux éprouvés, ce qui donna deux nouveaux barreaux qui furent soumis aux mêmes épreuves. La différence de résistance à la rupture subsista dans le même sens, mais réduite à 26^{kil}, 2 par centimètre carré. La force de la fonte ordinaire avait augmenté de 18^{kil}, 50, tandis que l'autre était restée à peu près stationnaire; ainsi l'effet d'une seconde fusion, sans affaiblir les fontes, avait diminué l'écart existant entre elles.

Au point de vue de l'application à l'artillerie, il était utile d'opérer sur de la fonte provenant de bouches à feu. Cet essai se fit en même temps que celui dû wolfram allemand. D'après les expériences précédentes, la quantité de fonte neuve à introduire dans le mélange pouvait être diminuée sans inconvénient, car les fontes précédentes étaient restées parfaitement grises après deux fusions. En conséquence, nous coulâmes deux barreaux d'essai avec un tiers de fonte neuve d'Yféra-Anth et deux tiers de fragments de vieux canons; puis deux autres n'en différant que par le wolfram de Zinnwald mis dans une proportion sensiblement égale à celle de la première fois, et en suivant au reste des procédés absolument identiques. La fonte ordinaire qui en résulta fut trouvée d'une force très-peu supérieure à celle de la première épreuve ; mais l'écart avec la fonte wolframée correspondante avait beaucoup augmenté, car la différence en faveur de cette dernière s'élevait à 67^{kil}, 19 par centimètre carré. Le minerai allemand paraît donc avoir plus d'efficacité.

Ces barreaux ayant une cassure entièrement grise, je pus

les soumettre sans inconvénient à une seconde fusion dont les résultats furent remarquables. En effet, les fontes gagnèrent en force, mais celle au wolfram plus que l'autre, contrairement à ce qui était arrivé avec le minerai français. L'augmentation en sa faveur fut de 21^{kil}, 20 par centimètre carré, sa résistance à la rupture 296 kilogrammes, et l'écart avec celle du barreau correspondant 69^{kil}, 15. Elle dépassait de près d'un tiers en ténacité la fonte ordinaire correspondante. Le minerai allemand, dont l'effet était déjà plus grand dès la première fusion, a donc conservé sa supériorité après la seconde. Il est encore à observer qu'il semble s'être alors réparti d'une manière plus égale dans la masse et l'avoir rendue plus homogène, car les fragments éprouvés du barreau ont offert la même résistance à la rupture.

En prenant pour termes de comparaison les fontes obtenues précédemment dans le port, on voit qu'elles sont toutes inférieures à la nôtre. Les registres de la fonderie en donnent le tableau en indiquant leur composition et les épreuves de flexion sur des barreaux de dimensions égales à ceux mentionnés ci-dessus. La plus forte que relatent ces registres, formée d'un tiers de fonte neuve écossaise de Glingarnock et deux tiers de vieille fonte, a cédé à une pression de 254 kilogrammes. Elle est donc restée de 42 kilogrammes au-dessous de la fonte alliée de wolfram allemand. Or, la force du métal dont je m'étais servi pour ces alliages était loin d'arriver à 254 kilogrammes : il avait cédé à 206^{kil}, 9 ; ainsi, par l'addition du wolfram et une seconde fusion, l'augmentation de résistance avait égalé 89^{kil}, 1 par centimètre carré. Cette manière d'envisager les résultats fait peut-être mieux apprécier le changement produit par une faible dose de minerai. Il ne se trouvait plus, dans le port, de fonte de Glingarnock : s'il eût été possible de prendre comme fonte ordinaire celle qui avait résisté primitivement jusqu'à 254 kilogrammes, on aurait sans doute obtenu, par l'alliage du wolfram, un chiffre encore plus élevé.

L'examen des flèches de courbure fournit d'autres conséquences favorables. Il fait voir que les fontes au wolfram fléchissent moins sous des poids égaux et qu'elles atteignent une plus grande courbure avant de se rompre. Elles sont donc à la fois plus fortes et plus élastiques, et cette augmentation d'élasticité est précieuse, car c'est au manque de cette qualité qu'on attribue l'affaiblissement de la fonte ordinaire par un tir répété. Il arrive en effet que des bouches à feu résistent à un grand nombre de coups et qu'elles paraissent extérieurement sans altération, puis elles éclatent inopinément sans que la cassure, parfaitement saine, fasse soupçonner aucun motif de cet accident. Il est dû vraisemblablement à la diminution progressive de la cohésion, par suite d'une trop faible élasticité du fer coulé, inconvénient que l'usage du nouveau métal diminuera ou fera cesser.

Il ne suffisait pas de constater les qualités acquises par l'alliage quand la fusion a lieu en creuset, car c'est au feu direct des fourneaux qu'on soumet le métal dans l'industrie lorsqu'on veut obtenir des pièces d'un grand volume.

Pour me rendre compte de l'influence qu'aurait sur le résultat cette manière d'opérer, je fis un essai au moyen d'un petit fourneau à la Wilkinson, et je cherchai en même temps quel effet produirait une troisième fusion. Dans ce but je mis au cubilot des fragments des fontes alliées avec les deux espèces de wolfram, ce qui donna un barreau de mêmes dimensions que tous les précédents ; même chose eut lieu avec les fontes ordinaires correspondantes. Après cette troisième fusion le métal des deux barreaux était légèrement truité et d'un grain très-fin. La section, près de la face qui était par-dessus dans le moule, présentait des globules semblables à des grains de plomb et provenant de parcelles qui, ayant jailli pendant la coulée, s'étaient aussitôt solidifiées sans se refondre ensuite dans le métal dont le moule s'était rempli. La fonte au wolfram contenait en

outre, dans la même partie de la section, quelques soufflures dues peut-être à ce que le moule n'était pas assez sec. Malgré ces défauts, sa ténacité l'emportait encore de $32^{kil},7$ par centimètre carré, ce qui prouve que l'action du wolfram subsiste lorsque la fusion a lieu directement dans un fourneau et qu'elle se maintient après plusieurs fusions successives.

La cause de la différence d'efficacité des deux minerais doit être cherchée dans leur composition chimique et attribuée en partie aux proportions plus ou moins grandes du tungstène qu'ils renferment. Ce métal y est contenu en quantité au moins égale à trois fois la somme des deux autres réunis; on sait les qualités exceptionnelles qu'il communique à l'acier, et l'on ne peut douter qu'il ne contribue d'une manière aussi énergique aux modifications que subit la fonte. Voici, d'après l'analyse, la composition du wolfram allemand dont je me suis servi :

Acide tungstique.............	73,1
Protoxyde de fer.............	14,4
Protoxyde de manganèse......	9,1
Silice......................	3,4
	100,0

La silice paraît être accidentelle et provenir de la gangue quartzeuse; elle devra donc varier avec chaque fragment. Si par des manipulations suffisantes on parvenait à l'enlever complétement, la proportion des autres éléments, pour le même poids de matières analysées, serait un peu augmentée. Quoi qu'il en soit, la quantité moyenne d'acide tungstique dans le wolfram français ayant été évaluée à 70,8 pour 100, la différence entre ce chiffre et celui indiqué plus haut se réduit à 2,3; ainsi l'inégalité sous ce rapport est de 23 grammes par kilogramme. L'acide tungstique est formé en poids de 80,19 de métal et de 19,91 d'oxygène; donc 23 grammes d'acide en contiennent 18,42 de métal.

En doublant ce nombre on trouve 36gr,84 pour la différence entre les doses de tungstène introduites dans les alliages par l'addition de 2 kilogrammes de l'un ou de l'autre minerai. Le poids total du tungstène renfermé dans 2 kilogrammes est, en nombres ronds, de 1171 grammes pour le wolfram allemand et de 1134 grammes pour le wolfram français. Si l'on considère que la différence entre ces poids est fort petite et inférieure à la trentième partie du plus faible, on pensera peut-être qu'elle est insuffisante pour expliquer la diversité des résultats produits. Aussi à cette cause il convient vraisemblablement d'en ajouter une seconde, qui n'est autre que la plus grande pureté du minerai allemand. L'analyse y a découvert peu de soufre et d'arsenic; le minerai français en contient davantage; on est obligé de le griller, mais la partie de ces substances nuisibles, qu'il peut retenir malgré l'opération du grillage, a nécessairement une influence défavorable (1).

Après les avoir comparés entre eux sous le rapport de leur efficacité et de leur composition, il reste à parler de leur prix. Le wolfram français, pulvérisé et grillé, coûterait 2fr,60 le kilogramme, l'autre 2 francs. Ce dernier était jusqu'ici livré en poudre; mais, pour empêcher les falsifications, on a pris le parti de le vendre en morceaux dont on a eu soin de séparer la gangue. Il y aurait donc à tenir compte des frais de pulvérisation pour connaître le prix exact d'un kilogramme prêt à être employé.

Conclusions.

On peut résumer ainsi ce qui précède.

Une fonte grise mise à fondre dans un creuset avec du wolfram a acquis son maximum de ténacité à la propor-

(1) D'après l'analyse des wolfram de Limoges et de Zinnwald, faite par Ebelmen, le dernier contient trois fois plus de manganèse; ce qui peut contribuer aussi à lui donner plus d'efficacité.

tion de 2 $\frac{1}{2}$ de minerai pour 100 de fonte ; ce maximum s'est trouvé égal au tiers de la ténacité qu'avait la même fonte avant l'alliage.

Avec la dose de 3 pour 100, la résistance à la rupture est moindre qu'avec la proportion précédente ; mais la dureté continue à croître.

On en déduit par analogie que, lorsqu'on opère sur une fonte dure et très-résistante, il y a lieu de diminuer la quantité de wolfram et de ne pas dépasser la limite de 2 pour 100 comme très-voisine de celle produisant le maximum de ténacité. Cependant c'est dans l'hypothèse qu'on a pour but principal d'augmenter cette qualité, car si l'on voulait obtenir une fonte très-dure, par exemple pour cylindres de laminoirs, il faudrait donner à l'alliage un titre plus élevé.

Des essais faits directement avec la proportion de 2 pour 100 sur des fontes composées très-résistantes en ont considérablement augmenté la force. L'amélioration produite dans ce cas par le wolfram allemand a été plus grande que celle obtenue avec le wolfram français ; la différence était dans le rapport de 67,9 à 44,4.

L'écart se prononça encore davantage après une seconde fusion, qui laissa à peu près stationnaire la fonte au wolfram français, tandis qu'elle accrut de 21^{kil},20 la résistance de l'autre. Cette dernière dépassa de près d'un tiers la ténacité de la fonte ordinaire correspondante et l'emporta de beaucoup sur les fontes les plus fortes composées antérieurement dans le port.

De l'examen des flèches de courbure il ressort que les fontes wolframées sont en même temps plus élastiques.

L'action du wolfram subsiste quand la fusion se fait directement dans un fourneau.

Enfin ces fontes perfectionnées étant à la fois plus tenaces, plus élastiques et plus dures, elles sont éminemment préférables aux fontes ordinaires pour la fabrication des bouches à feu.

J'ai dit ailleurs comment la présence du tungstène dans les lames de damas, découverte, il y a peu d'années, par M. Koëller, professeur de chimie à Vienne, le conduisit à la tentative d'améliorer l'acier au moyen du wolfram. Je terminerai en rappelant que longtemps auparavant un chimiste français, M. Bréant, vérificateur général des essais de la Monnaie de Paris sous la Restauration, avait soupçonné l'existence d'un métal inconnu dans l'acier oriental. Les analyses qu'il fit dans le but de le déterminer ne furent pas couronnées de succès; néanmoins, persistant dans son opinion, M. Bréant parvint à composer, d'après cette idée, des aciers damassés excellents. Depuis lors, plusieurs métaux ont été reconnus susceptibles de donner sous ce rapport de beaux résultats.

Ainsi la croyance que le damas de l'Inde contenait un métal autre que le fer avait été émise, dès cette époque, par un savant français, et, de plus, il avait appuyé cette idée par des expériences et démontré qu'en s'alliant à certains métaux l'acier acquiert en effet des qualités remarquables.

SUR QUELQUES MATIÈRES ULMIQUES DÉRIVÉES DE L'ACÉTONE;

PAR M. E. HARDY.

Un mélange de chloroforme et d'acétone en présence du sodium se décompose avec rapidité, produit un dégagement de gaz considérable et laisse un dépôt de matières brunes et incristallisables accompagnées de sel marin. Ces matières rappellent par leurs propriétés les substances formées par les alcools dans des conditions semblables.

La réaction s'effectue facilement dans un ballon muni d'un appareil capable de faire refluer sur elles-mêmes les vapeurs condensées par un refroidissement convenable. La

température s'élève et amène la distillation du chloroforme et de l'acétone; on évite un accroissement trop rapide de chaleur; presque aussitôt les gaz se dégagent, et le dépôt brun s'accroît jusqu'à l'épuisement complet des substances réagissantes.

La composition des gaz a été établie par l'analyse eudiométrique et publiée précédemment (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXV). On a montré qu'ils sont un mélange de gaz des marais, d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

Les substances fixes sont solubles dans l'alcool et s'y déposent par évaporation sous l'apparence d'une masse noire brillante, d'une composition complexe. Cette masse contient diverses substances, les unes solubles, les autres insolubles dans l'éther.

Les substances solubles dans l'éther donnent des cristaux par évaporation. Une analyse a permis de considérer ce produit comme identique avec celui que M. Fittig obtient par l'action du sodium sur l'acétone. L'étude n'en a pas été poursuivie, mais leur formation s'explique facilement par les conditions mêmes de l'expérience.

Outre ces cristaux, l'éther fournit encore une substance brune visqueuse qui contient du chlore et se comporte comme un acide chloré; cet acide appartient à un ensemble de composés qui, pour rappeler leur origine, peut être nommé série acétulmique, isomère plutôt qu'identique avec la série propylulmique homologue des séries méthulmique et éthulmique. L'acide chloré devient l'acide chloracétulmique.

Les substances insolubles dans l'éther sont épuisées par l'eau; un sel de soude se dissout, le chloracétulmate de soude, et il reste une substance soluble dans l'alcool qui présente la même composition que l'acide chloracétulmique et en représente seulement un état isomérique.

Peut-être pourrait-on faire rentrer dans une loi générale le mode suivant lequel ces substances prennent naissance,

en supposant une transformation préalable de l'acétone en un corps ayant la composition, sinon les propriétés de l'alcool propylique, et comparer la réaction à celles qui ont lieu avec les alcools proprement dits.

Sans s'arrêter à cette hypothèse, la réaction peut s'écrire de la manière suivante en faisant abstraction des produits secondaires :

$$\underbrace{6(C^6H^6O^2)}_{\text{Acétone.}} + C^2HCl^3 + 2Na$$

$$= \underbrace{C^{14}H^{11}ClO^4}_{\text{Acide acétulmique.}} + \underbrace{C^{14}H^{10}ClNaO^4}_{\text{Chloracétulmate de soude.}} + 2C^2O^2 + 3C^2H^4 + 4H + NaCl.$$

ACIDE CHLORACÉTULMIQUE.

L'acide chloracétulmique s'obtient sous deux modifications, l'une soluble dans l'éther et dans l'alcool, l'autre insoluble dans l'éther et soluble dans l'alcool. La première est une substance brune visqueuse, difficile à purifier des cristaux qui l'accompagnent, la seconde est une poudre brune amorphe. La composition de ces acides a surtout été établie par l'analyse de leurs dérivés, et correspond à la formule

$$C^{14}H^{11}ClO^4.$$

Chloracétulmate de soude. — Poudre brune soluble dans l'alcool.

ACIDE ACÉTULMIQUE.

Les deux variétés de l'acide chloracétulmique, bouillies avec une solution de soude étendue, subissent une même transformation et donnent naissance à de l'acide acétulmique et bioxyacétulmique d'après l'équation

$$2\underbrace{(C^{14}H^{11}ClO^4}_{\text{Acide chloracétulmique.}} + 2KHO^2 = \underbrace{C^{14}H^{12}O^4}_{\text{Acide acétulmique.}} + \underbrace{C^{14}H^{12}O^8}_{\text{Acide bioxyacétulmique.}} + 2KCl.$$

La dissolution contient les deux acides à l'état de sel de

soude; en ajoutant de l'acide sulfurique, on les isole sous forme d'un précipité volumineux. On sépare l'acide acétulmique à l'aide de l'éther qui le dissout en se colorant en jaune, et on reprend par l'alcool la partie insoluble. L'évaporation des deux dissolutions donne les deux acides à l'état de liberté.

Il est difficile d'enlever complétement l'acide bioxyacétulmique, et c'est à la présence de traces de cet acide que sont dus probablement les chiffres un peu faibles de carbone trouvés dans toutes les analyses.

Le sel d'argent de l'acide acétulmique s'obtient en précipitant une solution d'acétulmate de potasse par le nitrate d'argent. C'est une poudre jaune, soluble dans l'eau, que les acides décomposent, ce qui ne permet pas de la purifier suffisamment pour la soumettre à l'analyse.

Acide bibromoacétulmique. — Il se présente sous deux modifications, l'une soluble dans l'éther, l'autre insoluble dans ce dissolvant, suivant que l'on traite par le brome la première ou la seconde modification de l'acide chloracétulmique. La première variété est un composé brun visqueux, la deuxième est une poudre jaune-chamois. Leur composition est représentée par la formule

$$C^{14}H^{10}Br^{2}O^{4}.$$

Acide chloronitroacétulmique, $C^{14}H^{10}Cl(NO^{4})O^{4}$. — On attaque l'acide chloroacétulmique insoluble par l'acide nitrique ordinaire, et on recueille un produit insoluble dans l'acide. La même substance s'obtient encore en faisant bouillir l'acide chloracétulmique avec de l'acide nitrique fumant. La dissolution précipitée par l'eau donne une substance jaune qui devient d'un rouge vif par la dessiccation.

Acide bibromonitroacétulmique, $C^{14}H^{9}Br^{2}(NO^{4})O^{4}$. — On chauffe avec l'acide nitrique l'acide bibromoacétulmique, et il se forme une poudre rouge soluble dans l'éther.

Acide bromobinitroacétulmique, $C^{14}H^{9}Br(NO^{4})O^{4}$. —

En attaquant l'acide bibromoacétulmique avec de l'acide nitrique plus concentré, on obtient l'acide bromobinitroacétulmique.

Acide bioxyacétulmique. — L'ébullition de l'acide chloracétulmique avec la potasse étendue donne une dissolution brune que les acides précipitent. L'éther dissout l'acide acétulmique, l'alcool l'acide bioxyacétulmique. Ce dernier se présente sous la forme d'une poudre de couleur brune. L'analyse a conduit à la formule

$$C^{14}H^{12}O^{8}.$$

Bioxyacétulmate d'argent, $C^{14}H^{11}AgO^{8}$. — Poudre noire qui s'obtient en précipitant le sel de potasse par le nitrate d'argent.

Bioxyacétulmate de potasse. — On l'obtient en dissolvant l'acide dans une dissolution de potasse; il est difficile à purifier. Il se forme aussi en faisant bouillir l'acide chloracétulmique avec de la potasse pendant un temps prolongé, jusqu'à ce que la dissolution ne se colore plus par l'ébullition avec la solution alcaline. L'analyse n'a donné que des chiffres approximatifs, mais le sel traité par le brome reproduit l'acide bioxyacétulmique dont la purification est facile.

Acide bioxynitroacétulmique, $C^{14}H^{11}(NO^{4})O^{8}$. — Il se produit par l'action de l'acide nitrique sur l'acide bioxyacétulmique. C'est une poudre rouge.

Acide bioxybromoacétulmique, $C^{14}H^{11}BrO^{8}$. — On l'obtient par l'action du brome sur l'acide bioxyacétulmique. Cette substance est noire, et quand elle est pulvérisée, jaunâtre, très-peu soluble dans l'alcool.

Acide trioxyacétulmique. — On fait bouillir l'acide bioxybromoacétulmique avec de la potasse, on précipite la dissolution par un acide, et on obtient l'acide trioxyacétulmique sous forme d'une poudre brune d'après l'équa-

tion

$$\underbrace{C^{14}H^{11}BrO^{8}}_{\text{Acide bioxybromoacétulmique.}} + KHO^{2} = KCl + \underbrace{C^{14}H^{12}O^{10}}_{\text{Acide trioxyacétulmique.}}$$

L'analyse de cet acide conduit à la formule

$$C^{14}H^{12}O^{10}.$$

En résumé, l'acétone mêlé à du chloroforme et traité par le sodium donne des produits qui, par leurs propriétés, rappellent ceux que les alcools méthylique, éthylique, amylique fournissent dans des conditions semblables. Le tableau suivant fait ressortir ces analogies :

Alcools.

Série méthulmique..	$C^{10}H^{8}O^{4}$ Acide méthulmique.	$C^{10}H^{8}O^{8}$ Ac. bioxyméthulmique.	$C^{10}H^{8}O^{10}$ Ac. trioxyméthulmique.
Série éthulmique...	$C^{12}H^{10}O^{4}$ Acide éthulmique.	$C^{12}H^{10}O^{8}$ Ac. bioxyéthulmique.	$C^{12}H^{10}O^{10}$ Ac. trioxyéthulmique.
Série amylulmique..	$C^{18}H^{16}O^{4}$ Acide amylulmique.	$C^{18}H^{16}O^{8}$ Acide bioxyamylulmique.	

Acétone.

Série acétulmique...	$C^{14}H^{12}O^{4}$ Acide acétulmique.	$C^{14}H^{12}O^{8}$ Acide bioxyacétulmique.	$C^{14}H^{12}O^{8}$ Acide trioxyacétulmique.

Les acides de la première colonne à 4 équivalents d'oxygène peuvent former des produits nombreux de substitution en échangeant 1, 2, 3 équivalents d'hydrogène contre 1, 2, 3 équivalents de chlore, de brome et de vapeur nitreuse.

Ceux de la deuxième colonne à 8 équivalents d'oxygène

perdent dans des conditions identiques 1 équivalent d'hydrogène et le remplacent par les mêmes éléments.

Parmi les acides de la troisième colonne, l'acide trioxyéthulmique seul a été soumis à des expériences du même ordre et s'est décomposé complétement. Il est à présumer que les autres acides à 10 équivalents d'oxygène ne seraient pas plus aptes à former des dérivés par substitution.

MÉMOIRE SUR LES GAZ QUE PRODUISENT LES DIVERSES QUALITÉS DE HOUILLES SOUS L'ACTION DE LA CHALEUR;

Par M. DE COMMINES DE MARSILLY,
Ingénieur des Mines, à Amiens.

Lorsqu'on soumet une houille à l'action de la chaleur, elle dégage promptement des gaz dont le volume et la composition dépendent de la nature de la houille, de la manière dont la chaleur est appliquée et de diverses circonstances.

Le gaz varie d'une espèce de houille à l'autre; c'est un des éléments qui les caractérisent le mieux. Une même houille donne plus ou moins de gaz suivant qu'on la calcine rapidement ou lentement, suivant qu'elle est récemment extraite de la mine ou extraite depuis longtemps. Si l'on prend le gaz à divers moments du dégagement, on trouve des compositions différentes. Enfin, de 50 à 300 degrés, la houille dégage du gaz qui a aussi une composition particulière.

J'ai étudié successivement l'action de la chaleur sur les houilles maigres, demi-maigres et demi-grasses, grasses maréchales, grasses à longue flamme, et sur les houilles sèches.

I. — *Houilles maigres.*

Les houilles maigres donnent, par la calcination du gaz, des eaux ammoniacales, mais pas de goudron, et elles ne collent point.

Nous n'avons étudié qu'un seul échantillon de ces houilles, précisément parce que les produits de la distillation sont peu variés ; c'est un échantillon de houille maigre de Fresne (Compagnie d'Anzin) ; il renfermait :

	Pour 100.
Cendres	7,72
La calcination en vase clos donne	90,00

Sa composition est la suivante :

				Pour 100.
Hydrogène	3,49	pour 100, et sans les cendres		3,72
Carbone	86,47	»	»	92,18
Oxygène et azote	3,84	»	»	4,10
Cendres	6,20	»	Carbone fixe	89,28
Résidu de la calcination				89,95

J'ai calciné 500 grammes, dans une cornue en grès, à un feu de coke ardent, et j'ai prolongé l'opération jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus de gaz. L'opération a duré trois heures ; au bout de ce temps, tout dégagement avait cessé. J'ai obtenu 107 litres, ce qui, pour 1 kilogramme, fait 214 litres.

L'analyse de ce gaz accuse la composition suivante :

Composition.

	Pour 100.
Acide carbonique	2,00
Oxygène	0,50
Azote	8,09
Gaz bicarbonés	0,00
Gaz des marais	13,17
Oxyde de carbone	4,97
Hydrogène	71,27
Total	100,00

La quantité de 214 litres par kilogramme de gaz obtenu est faible ; de plus, le gaz est très-léger, il se compose pour plus de deux tiers d'hydrogène : c'est là ce qui le caractérise,

ainsi que l'absence de toute trace de gaz polycarbonés. Ce qui est à noter aussi, c'est la faible proportion de gaz des marais et une quantité notable d'azote. L'azote ne peut provenir de l'air resté dans les appareils, car il n'y a que 0,50 pour 100 d'oxygène, ce qui correspond à 2 pour 100 d'azote au plus, et l'analyse accuse 8 pour 100; 6 pour 100 au moins proviendraient donc du charbon.

La houille maigre est de toutes les houilles celle qui se décompose le plus difficilement et le plus lentement par l'action de la chaleur; c'est elle qui exige la plus haute température pour que tous les gaz soient entièrement expulsés.

II. — *Charbons demi-gras.*

Les produits liquides que les houilles demi-grasses donnent par la calcination, consistent en eaux ammoniacales mélangées d'une faible quantité de goudron; le gaz est abondant, mais léger et peu éclairant.

Le tableau suivant donne l'indication des échantillons des houilles que nous avons essayées, ainsi que la quantité de gaz obtenu par kilogramme et la composition de ce gaz.

NUMÉROS DES ESSAIS.	DÉSIGNATION DES CHARBONS.	POIDS de houille calcinée	VOLUME de gaz par kilogr. avec cendres.	COMPOSITION DE 100 PARTIES DE GAZ COMBUSTIBLES.			
				Gaz poly-carbonés.	Gaz des marais.	Oxyde de carbone	Hydrogène.
		gramm.	litres		pour 100	pour 100	pour 100
1	Ardinoises (bassin de Charleroi).	10	278	Traces.	24,20	6,30	69,50
2	La Cave (Anzin).............	10	298	Traces.	23,20	6,40	70,40
3	Charbonnages réunis (Charleroi).....................	1000	310	Traces sensibles	29,60	7,10	63,30
4	Même échantillon (calcination lente)..................	1000	188	Traces sensibles	30,00	10,00	60,00
5	Briquettes de MM. Dehaynin (Charleroi).............	10	227	0,90 p. 100.	23,90	6,10	69,10

La différence qui existe entre ces gaz et celui de la houille de Fresne est saillante; la proportion de gaz des marais est beaucoup plus considérable, celle de l'hydrogène notablement moins grande; de plus, le volume de gaz obtenu est bien plus élevé.

Ce qui caractérise le gaz des houilles demi-grasses, c'est la présence d'une très-faible quantité de gaz polycarbonés, 23 à 30 pour 100 de gaz des marais et 63 à 70 pour 100 d'hydrogène.

L'échantillon de houille des Ardinoises est plus maigre que celui de La Cave, et celui-ci est moins gras que la houille des Charbonnages réunis. Il est à remarquer que les houilles les plus maigres donnent le moins de gaz et que leur gaz renferme moins de gaz des marais et plus d'hydrogène.

Le gaz du charbon de La Cave est très-peu différent de celui du charbon des Ardinoises. C'est donc avec juste raison que je classe les houilles d'Anzin (nord) à côté des demi-gras de Charleroi : leur rendement en coke est le même; la composition élémentaire est la même. Il ne restait plus, pour justifier l'assimilation, qu'à montrer que les produits obtenus par l'action de la chaleur étaient les mêmes; c'est ce que constatent les résultats ci-dessus.

Il m'a paru intéressant de rechercher quelle influence une calcination lente pouvait avoir sur la production du gaz. Si cette question est sans importance au point de vue de la fabrication du gaz, puisque les charbons demi-maigres ne sont jamais employés à cette fabrication, elle n'est pas sans intérêt au point de vue de la combustion.

J'ai calciné lentement un kilogramme de houille menue dans une cornue en grès.

Le feu a été placé sous la cornue à 11 heures du matin; on a chauffé doucement; le dégagement n'a commencé qu'à $12^h 30^m$.

Il y avait à 2 heures.........	20	litres.
» $3^h 30^m$..........	50	»
» 5 heures.........	74	»

Le dégagement s'est alors arrêté, le feu étant tombé. Le lendemain, l'opération a été reprise; les premiers charbons allumés ont été placés sous la cornue à 10 heures du matin; le dégagement a commencé à $11^h 30^m$.

Il y avait à $12^h 30^m$......	102	litres.
» 2 heures.....	140	»
» 5 heures.....	188	»

Quoique la cornue fût entourée de coke incandescent, tout dégagement avait cessé.

Ainsi, par une calcination lente et interrompue, on obtient un tiers de gaz en moins que par une calcination rapide et continue; c'est là un fait qui mérite d'être signalé.

En comparant la composition de ce gaz à celle du gaz obtenu par une calcination rapide, on reconnaît qu'il renferme moins de gaz des marais, plus d'oxyde de carbone et un peu moins d'hydrogène.

L'usage des briquettes étant déjà très-répandu et tendant à se répandre davantage, j'ai jugé utile de déterminer la nature du gaz qu'elles donnent par la calcination.

Les briquettes que j'ai essayées proviennent des usines de MM. Dehaynin à Charleroi; elles avaient été fabriquées avec du brai et des houilles demi-maigres de différentes natures mélangées ensemble.

On voit que le gaz qu'elles donnent ressemble à celui que dégagent les houilles demi-maigres; sa composition se rapproche beaucoup de celle du gaz des Ardinoises : c'est que dans les briquettes il entre 90 pour 100 de houilles demi-maigres.

La présence d'une petite quantité de gaz polycarbonés tient probablement aux 10 pour 100 de goudron ou au brai qui entrent dans la briquette.

Je n'ai point mentionné les quantités d'acide carbonique, oxygène et azote; elles sont généralement très-faibles. La proportion d'acide carbonique ne s'élève pas ordinairement à 1 pour 100.

III. — *Houilles grasses maréchales.*

Mes expériences sur les houilles grasses maréchales portent sur deux échantillons, l'un de houille de l'Agrappe (bassin de Mons), l'autre de houille d'Anzin, fosse Réussite.

Le tableau suivant fait connaître la nature de ces houilles, le volume et la composition du gaz qu'elles donnent :

NUMÉROS DES ESSAIS.	DÉSIGNATION DES CHARBONS.	POIDS de houille calcinée.	VOLUME de gaz par kilogr. avec cendres.	COMPOSITION DE 100 PARTIES DE GAZ COMBUSTIBLES.			
				Gaz polycarbonés.	Gaz des marais.	Oxyde de carbone.	Hydrogène.
		grammes	litres	pour 100	pour 100	pour 100	pour 100
1	Agrappe (bassin de Mons, fosse du Grand-Trait)..........	10	263	1,00	33,00	8,80	57,20
2	Anzin (fosse Réussite), moyenne veine du Levant.............	10	272	0,90	28,80	10,20	60,10
3	Agrappé (même échantillon que nº 1). — Charbon chauffé à 250 degrés..................	1075	"	"	80,70	8,40	11,90

Le volume de gaz obtenu par kilogramme est inférieur à celui dégagé par les houilles demi-grasses, mais la proportion de gaz polycarbonés, ainsi que celle des gaz de marais, est plus élevée. Il y a moins d'hydrogène.

L'échantillon de charbon d'Anzin était moins gras que celui de l'Agrappe, comme le montre le rendement de coke plus élevé; aussi donne-t-il moins de gaz carbonés et plus d'hydrogène.

Les mines de l'Agrappe sont infestées de grisou; c'est le

nom qu'on donne au gaz qui se dégage spontanément de la houille. Or, ce gaz est à peu près le même que celui que l'on obtient en chauffant la houille à une température de 200 à 300 degrés; j'ai donc fait chauffer au bain d'huile 1^{kil},075 de charbon de l'Agrappe grossièrement pulvérisé; la température atteignait 250 degrés; j'avais recueilli 2 litres et le dégagement continuait, lorsqu'un accident a interrompu l'expérience. Je donne cependant l'analyse du gaz recueilli parce qu'il a été obtenu avec du charbon extrait depuis trois à quatre jours seulement.

Composition du gaz.

	Pour 100.
Acide CO^2	1,47
Oxygène	2,94
Azote	30,68
Gaz polycarbonés	0,00
Gaz des marais	52,38
Oxyde de carbone	5,46
Hydrogène	7,07
Total	100,00

L'acide sulfurique fumant n'a absorbé aucune portion du gaz.

Ce que la composition du gaz ci-dessus présente de remarquable, c'est la grande proportion d'azote qu'il dégage; elle est de 30,68 pour 100; cet azote ne peut provenir de l'air qui est resté dans le ballon, car il n'y a que 2,94 pour 100 d'oxygène qui correspondent à 11,05 pour 100 d'azote, en sorte qu'il reste 19,63 pour 100 qui ne peuvent provenir que du charbon. Il y a peu d'acide carbonique, le gaz des marais domine, la proportion d'hydrogène est faible (7,07 pour 100), celle d'oxyde de carbone est moins élevée encore.

On peut conclure de là que l'air des mines de l'Agrappe est vicié non-seulement par le gaz protocarboné, mais encore par l'azote que la houille dégage; ce dernier gaz n'est

pas dangereux, mais il vicie l'air ; le dégagement d'acide carbonique est faible au contraire et ne paraît devoir exercer qu'une légère influence.

Je pense que le dégagement spontané et abondant de l'azote avec le gaz des marais n'a pas encore été signalé ; il n'est pas sans devoir mériter quelque attention.

IV. — *Houilles grasses à longue flamme.*

Je comprends sous cette dénomination les houilles grasses à longue flamme qui peuvent être employées à la fois pour la forge et pour le gaz, et celles qui, trop gazeuses pour être utilisées avec avantage à la forge, servent plus spécialement à la fabrication du gaz et au chauffage des machines à vapeur.

Les expériences que j'ai faites sont nombreuses et variées ; j'ai étudié plus particulièrement les houilles de cette espèce, parce qu'elles sont spécialement employées à la fabrication du gaz et qu'elles présentent des résultats très-divers suivant la manière dont la chaleur agit sur elles. J'ai résumé dans le tableau suivant les résultats obtenus :

NUMÉROS DES ESSAIS.	DÉSIGNATION DES CHARBONS.	POIDS de houille calcinée	VOLUME de gaz par kilogr. avec les cendres.	COMPOSITION DE 100 PARTIES DE GAZ COMBUSTIBLES.			
				Gaz polycarbonés.	Gaz des marais.	Oxyde de carbone	Hydrogène.
		grammes	litres	pour 100	pour 100	pour 100	pour 100
1	Fosse-Renard, compagnie d'Anzin, division de Denain............	10	273	0,70	40,50	13,50	45,30
2	Nord du bois de Boussu (Mons)..	800	296	0,50	89,40	7,10	3,00
3	Autre échantillon................	10	292	6,30	35,10	8,80	49,80
4	Autre échantillon; autre essai....	8	300	5,40	35,80	10,20	48,60
5	Auchy (Pas-de-Calais)..........	600	300	2,50	42,20	6,60	48,70
6	Houille anglaise de Newcastle. ...	500	300	2,30	30,20	12,00	5,50
7	Autre variété des houilles de Newcastle......................	8	307	17,50	29,00	12,10	41,40
8	Gaz obtenu en chauffant à 300 degrés du charbon du Nord du bois de Boussu (n° 2)............	1500	"	"	94,60	3,40	2,20
				AC. CARBONIQUE.		AZOTE.	
9	Auchy. Gaz obtenu en chauffant à 300°. 1er flacon.	"	"	3,40		96,50	
	2e flacon.	"	"	22,00		76,30	
10	Nord du bois de Boussu, charbon vieux, même que n° 2.	800	3 0	0,50	49,10	7,16	43,30
11	Nord du bois de Boussu, même que n° 8, calcination lente	800	238	0,60	53,00	10,50	35,90
12	Nord du bois de Boussu, même que n° 8, calcination plus lente encore.......................	800	122	0,70	48,40	12,50	38,40
13	Houille de Newcastle (échantillon n° 5) calcinée lentement.......	8	282	14,80	41,40	8,90	34,90
14	Gaz de l'usine du gaz français à Amiens, fabriqué avec des houilles anglaises..................	"	"	3,10	31,90	9,30	55,70
15	Gaz de la houille du Nord du bois de Boussu n° 2, après un séjour d'un mois sur l'eau sous une cloche.......................	"	"	Traces	37,70	13,90	48,40

Les houilles grasses à longue flamme diffèrent des houilles grasses maréchales en ce qu'elles donnent une proportion de gaz plus considérable; elle n'est généralement pas inférieure à 300 litres par kilogramme et le dépasse souvent. M. Samuel Clegg, dans son *Traité pratique de la fabrication du gaz*, traduit par M. Et. Servier, cite le rendement d'un grand nombre de houilles à gaz : leur production varie de 300 à 400 litres par kilogramme. Nous avons vu que certaines houilles demi-grasses donnaient plus de 300 litres de gaz par kilogramme. Ce qui distingue le gaz des houilles que nous considérons des gaz précédents, c'est qu'il renferme une proportion notable de gaz polycarburés, beaucoup plus de gaz des marais et moins d'hydrogène. L'échantillon du Nord du bois de Boussu n° 2 présente cette particularité remarquable que le gaz est presque uniquement composé de gaz des marais; il y a fort peu de gaz polycarbonés et d'hydrogène. La plus forte proportion de gaz polycarbonés a été obtenue avec une houille anglaise de Newcastle se rapprochant des houilles sèches; elle s'élève à 17,50 pour 100.

Nous avons chauffé au bain d'huile à 300 degrés 1^{kil},500 de charbon du Nord du bois de Boussu fraîchement extrait; le gaz obtenu était presque exclusivement composé de gaz des marais. Un échantillon de charbon d'Auchy (Pas-de-Calais) ne m'a donné au contraire que de l'acide carbonique et de l'azote. J'ai recueilli successivement deux flacons : le premier renfermait moins d'acide carbonique que le second; ni dans l'un ni dans l'autre il ne se trouvait de gaz combustible. Les mines d'Auchy ne renferment pas de grisou, tandis que celles du Nord du bois de Boussu en sont infestées.

Quelle différence y a-t-il entre des charbons récemment extraits et des charbons vieux pour la production du gaz? L'essai n° 8 nous fournit des données à ce sujet; c'est le même charbon que le n° 2, seulement il est resté exposé

pendant 40 jours à l'air dans le laboratoire. La calcination a été faite sur 800 grammes comme pour le n° 2 et conduite de la même manière. Le gaz est loin d'avoir la même composition : il renferme 49,10 pour 100 de gaz des marais au lieu de 89,40, et 43,30 pour 100 d'hydrogène au lieu de 3 pour 100. Le gaz n'a donc plus la même valeur; la quantité obtenue est à très-peu près la même, mais le pouvoir éclairant est moindre. C'est un fait sur lequel on ne saurait trop attirer l'attention des fabricants de gaz.

Une calcination lente ne paraît point avoir pour effet de changer notablement la composition du gaz; les essais n°s 11 et 12 donnent à peu près les mêmes chiffres que l'essai n° 8. Voici comment a été conduite l'opération n° 12 : j'ai mis dans la cornue 800 grammes; le feu a été mis dessous le matin à $11^h 30^m$;

Le dégagement commence à......	2 heures.
On observe 6 litres à..........	3 »
» 15 »	4 »
» 30 »	$5^h\ 30^m$
» 32 »	$6^h\ 30^m$
» 40 »	7 heures.

J'ai laissé tomber le feu et ne l'ai rallumé que le lendemain; je l'ai poussé graduellement au rouge vif. En tout, je n'ai obtenu que 98 litres, soit par kilogramme 122 litres au lieu de 300 litres que donne la calcination rapide du même charbon. Avec la houille de Newcastle, je n'ai obtenu que des différences peu sensibles, parce qu'opérant sur 8 grammes seulement il était très-difficile de graduer la température.

J'ai voulu m'assurer si le gaz obtenu au laboratoire en petit différait sensiblement de celui que l'on obtenait en grand dans les mines. L'analyse n° 14 du gaz de la Compagnie française, à Amiens, accuse à peu près les mêmes résultats que l'analyse 6 du gaz obtenu par la calcination

de 500 grammes d'un échantillon de houille employé par cette usine.

Enfin, il m'a paru intéressant de rechercher quelle altération le gaz subit par un séjour prolongé sur l'eau. Nous voyons d'après l'analyse n° 15, comparée à l'analyse n° 2, qu'il y a décomposition du gaz des marais et formation d'hydrogène; le gaz perd donc de son pouvoir éclairant.

V. — *Houilles sèches à longue flamme.*

J'ai pris pour type des houilles sèches à longue flamme un échantillon de houille des mines du Haut-Flénu. J'ai étudié sur elles la variation de composition du gaz au fur et à mesure du dégagement. Le tableau suivant renferme les résultats de ces essais.

Nos DES EXPÉRIENCES.	DÉSIGNATION DES HOUILLES ESSAYÉES.	POIDS de houille calcinée	QUANTITÉ de gaz obtenu par kilogramm	COMPOSITION DE 100 PARTIES DE GAZ COMBUSTIBLES.			
				Gaz polycarbonés.	Gaz des marais.	Oxyde de carbone	Hydrogène.
		gramm.	litres	pour 100	pour 100	pour 100	pour 100
1	Haut-Flénu (0,15 aux 0,32 du gaz recueilli)	10	228	7,27	47,37	13,45	31,91
2	(0,32 0,50)	"	"	6,05	16,44	20,48	57,03
3	(0,50 0,66)	"	"	7,20	38,87	18,67	37,26
4	(0,66 0,83)	"	"	7,96	31,68	12,69	47,66
5	(0,83 0,95)	"	"	"	"	"	"
6	(0,95 0,99)	"	"	"	21,30	9,40	69,30
7	(0,99 100)	"	"	"	20,00	8,00	72,00
8	Haut-Flénu........................	8	280	5,04	29,88	17,50	47,56

On voit que le volume de gaz obtenu est à peu près le même que celui que donnent les houilles grasses à longue flamme; la grande différence, on le sait, porte sur le coke. Tandis que le coke de ces dernières est compacte et bien formé, celui des secondes est léger, boursouflé ou fritté et donne beaucoup de déchet. En outre, il est en moindre

quantité. Quant à la nature et à la composition du gaz, elle se rapproche de celle de certains gaz de houille grasse; nous ne trouvons donc pas de caractère bien tranché.

Les variations de composition que présente le gaz, à mesure que la calcination avance, sont remarquables. Dans les premiers moments ce sont les gaz polycarbonés et le gaz des marais qui dominent. Quand le dégagement est devenu régulier, ces gaz se trouvent à peu près en proportion constante; puis, vers la fin de la calcination, tout gaz polycarboné disparaît. Le gaz des marais n'est plus qu'en faible quantité lui-même; c'est l'hydrogène qui domine. L'analyse eudiométrique nous montre que les quantités d'oxygène brûlé vont en décroissant d'une manière continue, et que celles d'acide carbonique formé diminuent également. C'est la preuve de l'appauvrissement graduel du gaz comme pouvoir éclairant.

Quelques essais que nous avons faits sur des houilles grasses du Nord du bois de Boussu, et que nous croyons inutile de rapporter, confirment pleinement ces résultats.

VI. — *Résumé et conclusions.*

J'ai exposé un certain nombre de faits relatifs à l'action de la chaleur sur la houille; je vais essayer de poser les conclusions qu'il me paraît permis d'en tirer.

La première concerne les caractères qui différencient les gaz des diverses variétés de houille.

Les houilles maigres donnent un gaz très-léger, riche en hydrogène, pauvre en gaz protocarboné, sans trace de gaz polycarboné. Ce dernier gaz apparaît dans le gaz des houilles demi-grasses; il y est en petite quantité; le gaz protocarboné est assez abondant; par contre il y a moins d'hydrogène. Tandis que les houilles maigres ne rendent pas plus de 200 à 220 litres de gaz, les houilles demi-grasses produisent jusqu'à 300 litres et plus.

Les houilles grasses maréchales à courte flamme rendent

moins; mais le gaz est plus riche en gaz polycarbonés et protocarbonés et ne renferme pas autant d'hydrogène.

Les houilles grasses à longue flamme ont des rendements égaux ou supérieurs à ceux des houilles demi-grasses; elles sont très-riches en gaz polycarbonés et brûlent une très-forte proportion d'oxygène : ce sont les plus propres à la fabrication du gaz, tant par la nature du gaz qu'elles donnent que par la qualité et la quantité du coke qu'elles produisent.

Entre le gaz des houilles sèches et celui des houilles grasses la différence n'est pas bien grande, ni sous le rapport de la nature, ni sous celui de la quantité : du moins nous n'avons pas fait assez d'expériences pour pouvoir établir les différences qui existent. C'est surtout la quantité et la qualité du coke qui, dans la fabrication du gaz, font préférer les houilles grasses aux houilles sèches.

J'ai établi que la calcination lente produisait beaucoup moins de gaz que la calcination rapide pour une même espèce de houille; ce fait est général. Il y aurait peut-être cependant une exception à faire pour les houilles maigres.

Un fait remarquable, qu'à l'exception de ces dernières et probablement aussi des houilles sèches, présentent toutes les houilles, c'est une altération profonde dans certains de leurs principes constituants par un séjour prolongé à l'air. Il se traduit de deux manières : d'abord le gaz de charbon vieux est peut-être aussi abondant que celui de charbon frais; mais il renferme moins de gaz des marais et plus d'hydrogène; il est par conséquent plus léger et moins éclairant. En outre, tandis que le charbon frais des mines à grisou dégage presque uniquement des gaz carbonés à une température de 300 degrés, le même charbon, quand il est vieux, dégage seulement de l'azote et de l'acide carbonique.

J'ai constaté que, chauffées à 300 degrés, les houilles des mines à grisou dégageaient du gaz carboné, tandis que

celles des mines où il n'y a pas de grisou donnent de l'azote et de l'acide carbonique; ce qui permet de croire que dans ces dernières mines il doit y avoir des dégagements spontanés d'azote et d'acide carbonique; d'où résulte la nécessité d'une ventilation active. Ce fait me semble devoir être de quelque intérêt pour le mineur.

J'ai montré que le gaz obtenu par la calcination de la houille dans une cornue, se rapproche beaucoup de celui que l'on obtient en grand dans les mines avec le même charbon. Ce fait est énoncé dans l'ouvrage de M. Servier.

Une analyse que je donne d'un gaz qui avait séjourné quarante jours sous une cloche, comparée à celle du même gaz venant d'être recueilli sur l'eau, donne lieu de penser que le gaz d'éclairage subit une altération profonde par un séjour prolongé sur l'eau. Le gaz carboné se décomposerait, la quantité en diminuerait, tandis que celle de l'hydrogène augmenterait sans que le volume apparent changeât sensiblement. J'indique seulement ce fait sans vouloir le garantir, parce qu'une seule expérience ne me paraît pas suffisante pour l'établir d'une façon absolue.

La manière dont varie la composition du gaz, à mesure que son dégagement avance, est connue et mes expériences ne font que la confirmer. Ces gaz polycarbonés et carbonés dominent au début; puis, lorsque le dégagement est devenu régulier, la composition varie peu; vers la fin de la calcination, il n'y a plus trace de gaz polycarboné. Le gaz protocarboné est en petite quantité et l'hydrogène forme la majeure partie du gaz.

L'étude comparée des gaz de diverses espèces de houille permet d'expliquer comment celles-ci se comportent si différemment au feu. On comprend que les houilles maigres, ne dégageant guère que de l'hydrogène en assez faible quantité, brûlent avec une flamme courte et très-chaude, et qu'il faille un courant d'air actif pour les brûler. Les houilles demi-grasses sont flambantes parce qu'elles don-

nent un volume de gaz considérable, que l'hydrogène protocarboné y entre dans une proportion notable et qu'elles produisent peu de goudron. Les houilles grasses maréchales brûlent avec une flamme courte et chaude, parce qu'elles ne donnent pas un volume de gaz abondant et qu'il y a dans ce dernier des hydrogènes polycarbonés en quantité sensible et une forte proportion d'hydrogène protocarboné. Les houilles grasses à longue flamme produisent plus de gaz et il y entre encore plus d'hydrogènes carbonés; il se forme en même temps beaucoup de goudron : aussi leur flamme est-elle longue et conviennent-elles pour le chauffage comme pour la fabrication du gaz.

Si la flamme des houilles sèches est moins ardente que celle des houilles grasses à longue flamme, c'est que le gaz renferme en général plus d'hydrogène, moins d'hydrogènes carbonés, et qu'avec le goudron il se forme beaucoup de vapeur d'eau. Il est à remarquer aussi que les houilles sèches se décomposent plus vite sous l'action de la chaleur que les houilles grasses à longue flamme, et que la calcination de celles-ci est plus facile et plus prompte que celle des houilles maréchales. Parmi les houilles demi-grasses, il en est qui s'allument et se consomment rapidement; ce sont les plus gazeuses : d'autres au contraire sont difficiles à allumer et durent longtemps au feu; ce sont les moins gazeuses. Enfin, on comprend que certaines houilles, perdant à l'air une partie des gaz qu'elles renferment, ne se comportent plus au feu aussi bien que quand elles sont fraîches et qu'alors elles deviennent moins propres à certains usages industriels.

Les divers faits que nous avons exposés nous permettent d'exprimer une opinion motivée sur deux questions qui intéressent à un haut point l'industrie du gaz, savoir : l'emploi de charbons frais, l'emploi de charbons lavés.

Les houilles les plus estimées pour la fabrication du gaz proviennent généralement de mines à grisou; j'ai montré

que des houilles de cette espèce, abandonnées un temps plus ou moins long à l'air, subissent une altération profonde dans leur composition et qu'il en résulte une diminution notable sinon dans la quantité, du moins dans la qualité du gaz. Il y a d'abord la perte résultant d'un dégagement spontané de gaz à l'air libre; cette perte n'est point considérable sans doute, et nous n'avons point de données suffisantes pour l'apprécier. Cependant, si l'on observe que des échantillons de charbon extraits depuis cinq ou six jours donnaient 4 à 5 litres de gaz par kilogramme à une température de 300 degrés, que ce gaz est presque en entier composé de gaz carbonés, que par suite il y a lieu de supposer une perte semblable par la simple exposition à l'air, on est amené à penser que la perte depuis le moment où le charbon a été extrait est plus considérable encore. En tout cas, 5 litres par kilogramme ou 50 centimètres cubes par 100 kilogrammes sont chose d'autant moins indifférente que c'est tout gaz carboné. Mais ce qui est plus grave, c'est que, par une longue exposition à l'air, surtout dans un endroit qui n'est pas couvert, le charbon s'altère, et que par la calcination il donne un gaz renfermant beaucoup moins de gaz carbonés et beaucoup plus d'hydrogène. Les usines à gaz ont donc un intérêt réel et sérieux à prendre la voie de fer de préférence à la voie d'eau pour faire venir leur charbon et à les employer aussitôt : une bonne administration doit attacher la plus grande importance à ne consommer que des charbons récemment extraits. Un point qui n'est pas non plus sans importance, c'est que le charbon soit gailleteux. Au premier abord il semble qu'il est indifférent que le charbon soit menu, puisqu'il s'agit seulement de le calciner; c'est même plus commode pour la calcination. Mais le charbon menu a le grave inconvénient de laisser s'opérer rapidement le dégagement spontané du gaz et de s'altérer plus vite à l'air; on doit donc préférer la houille en morceaux. On sait en outre que l'état gailleteux

est un signe de la régularité des couches et de la pureté du charbon.

Les fabriques de gaz se préoccupent à bon droit du lavage de la houille; elles retirent de la vente du coke des sommes considérables et doivent s'attacher à l'obtenir aussi bon que possible pour en assurer l'écoulement avantageux. Le schiste, les pierres et les matières étrangères qui souillent la houille nuisent singulièrement à la qualité du coke; le lavage seul peut faire disparaître radicalement ce grave inconvénient. S'il n'en résultait qu'une légère élévation dans le prix du charbon, on n'hésiterait point à y avoir recours : car la qualité du coke étant améliorée, on le vendrait facilement à un prix rémunérateur. Ce que l'on craint, c'est l'eau qui reste dans le charbon, l'altération qu'il peut subir, et par suite une diminution dans le volume comme dans la qualité du gaz. Je pense que ces craintes ne sont pas fondées. D'abord le lavage de la houille entraîne pour l'expédition un retard de quarante-huit à soixante-douze heures au plus. On ne remarque pas, dans la fabrication du coke, que les charbons lavés aussitôt après l'extraction se calcinent moins bien que s'ils n'avaient pas été lavés. Ce qu'il faut, c'est enlever au charbon lavé l'eau que le lavage y a introduit. Si, pour atteindre ce résultat, on employait l'action de la chaleur, il est certain, d'après les expériences que j'ai rapportées, que la houille subirait une altération réelle et dont l'influence serait sensible dans la fabrication du gaz : on ne peut pas même porter la température à 100 degrés. Le seul moyen pratique me paraît consister dans l'emploi de turbines, comme le fait la compagnie d'Anzin, ou dans tout autre mode de dessiccation qui ne nécessite pas une température supérieure à 50 degrés. Avec les turbines le charbon n'est pas échauffé; il ne renferme plus qu'une faible proportion d'eau; il est turbiné tout de suite après le lavage et s'expédie immédiatement. Le voyage, quand le wagon est couvert d'une bâche, ne peut qu'ache-

ver la dessiccation. Je pense que dans ces conditions il doit rester propre à la fabrication du gaz; s'il subit une légère dépréciation, elle est largement compensée par l'amélioration de la qualité du coke.

LETTRE DE M. FRANÇOIS RAOULT,

Professeur de Physique au Lycée de Sens,

A Messieurs les Rédacteurs des *Annales de Chimie et de Physique*.

Messieurs,

Le cahier des *Annales* du mois d'août 1863 publie un Mémoire de M. Crova sur les lois de la polarisation. C'est un sujet dont je m'occupe depuis longtemps, ainsi que l'attestent diverses communications faites à l'Académie des Sciences, et que j'ai traité avec beaucoup de détails dans la thèse de physique ayant pour titre : *Études des forces électromotrices des éléments voltaïques*, que j'ai soutenue devant la Faculté des Sciences de Paris le 13 mai 1863. Je suis étonné de voir M. Crova garder sur mes recherches un silence absolu, et produire comme choses nouvelles une méthode et des résultats que j'ai publiés depuis longtemps.

M. Crova décrit dans son Mémoire une méthode qu'il emploie à l'étude de la force électromotrice de polarisation d'un voltamètre, et dont il se croit l'inventeur. Le principe en est exposé comme il suit, à la page 439 : « Concevons, dit-il, qu'au moyen d'un commutateur convenablement disposé, on établisse, à des intervalles de temps très-courts, la communication des deux lames décomposantes (d'un voltamètre) alternativement avec les deux pôles de la pile et avec les fils d'un galvanomètre, nous obtiendrons, si ces alternatives sont suffisamment rapprochées, un courant intermittant qui imprimera à l'aiguille du galvanomètre une déviation permanente, si la durée des intermittences reste elle-même constante. »

Or, ceci n'est autre chose que le principe d'une méthode, propre à mesurer la polarisation, que j'ai communiquée à l'Académie des

Sciences le 21 février 1859, et que j'ai décrite dans ma thèse du 13 mai 1863 sous le titre de *Méthode des circuits alternés.*

Voici la description de cette méthode telle que je l'ai donnée dans ma communication du 21 février 1859 :

« Je me sers d'une roue en bois de 40 centimètres de diamètre, sur le contour de laquelle sont clouées cinquante plaques de laiton, disposées alternativement de part et d'autre de la ligne médiane, séparées entre elles par de petits intervalles et en communication permanente avec l'électrolyte. Ces plaques, quand la roue tourne, viennent alternativement toucher deux ressorts qui communiquent, l'un avec la pile décomposante et l'autre avec le galvanomètre. *Il résulte de cette disposition que l'électrolyte est mis en communication, tour à tour, avec la pile qui le décompose et avec le galvanomètre, et cela à des instants d'autant plus rapprochés que la roue tourne plus vite*..... »

Cette méthode est de nouveau exposée à la page 25 de ma thèse, où j'écris : « Ma méthode des *circuits alternés* est fondée sur l'emploi combiné de ma méthode d'opposition et d'un commutateur à grande vitesse, qui place l'électrolyte alternativement dans deux circuits, l'un renfermant la pile décomposante, l'autre la pile compensatrice et le galvanomètre..... »

Ainsi, c'est bien à moi qu'appartient l'idée fondamentale de la méthode employée par M. Crova.

Quant aux résultats formulés par ce physicien, il en est un grand nombre que j'ai découverts et publiés avant lui. Je ne citerai que les principaux.

M. Crova dit que *la polarisation diminue quand la température s'élève*. — J'ai dit à la page 64 de ma thèse : « La polarisation par l'hydrogène diminue quand la température s'élève; la diminution est plus forte pour le cuivre que pour le platine..... », et page 69, « .... Donc la polarisation du platine par l'oxygène diminue beaucoup quand la température s'élève; elle est de.... »

M. Crova a observé que *si l'on fait passer un courant dans un liquide au moyen de deux lames métalliques, il y a toujours polarisation*. — J'ait fait voir aux pages 29 et 30 de ma thèse qu'un électrode négatif en cuivre se polarise faiblement au sein d'une dissolution concentrée de sulfate de cuivre, et davantage au sein

d'une dissolution étendue de ce sel ; à la page 68, j'ai prouvé que, même pour des courants peu énergiques, un électrode négatif en platine se polarise au sein de l'acide azotique concentré.

M. Crova annonce que *la polarisation d'un voltamètre augmente avec l'intensité du courant qui le traverse, mais seulement jusqu'à un certain degré qu'il appelle* POLARISATION LIMITE. — J'ai écrit à la page 64 de ma thèse : « .... La polarisation par l'hydrogène augmente donc avec l'intensité du courant, mais seulement jusqu'à une certaine limite qui correspond à un dégagement bien marqué de gaz.... » ; et plus loin, page 70 : « .... Donc la polarisation par l'oxygène croît avec le nombre des éléments jusqu'à ce que le gaz dégagé soit d'un demi-centimètre cube par minute et par centimètre carré environ. A partir de ce moment, elle reste sensiblement constante et je l'appelle *polarisation maxima*.... »

MÉMOIRE SUR L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE ET LES ALCOOLS POLYÉTHYLÉNIQUES ;

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Dans mon Mémoire sur les glycols, j'ai indiqué le mode de formation de l'oxyde d'éthylène par l'action de la potasse caustique sur le glycol monochlorhydrique, j'ai donné l'analyse et la densité de vapeur de ce corps et j'en ai indiqué quelques propriétés (1). Le présent Mémoire comprend la description des expériences que j'ai faites sur l'oxyde d'éthylène depuis la publication de mes premiers résultats.

I.

PRÉPARATION DE L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE. — Pour préparer l'oxyde d'éthylène, j'opère de la manière suivante. Je fais passer jusqu'à refus un courant de gaz chlorhydrique dans

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 427.

du glycol froid; je distille le liquide en mettant de côté ce qui passe avant 105 degrés et en recueillant tout ce qui passe entre 105 et 140 degrés. Cette portion peut servir directement à la préparation de l'oxyde d'éthylène; l'autre renferme beaucoup d'eau et d'acide chlorhydrique. On la neutralise par une solution concentrée de carbonate de potasse et on y introduit finalement du carbonate de potasse sec. Le glycol monochlorhydrique se sépare de la solution aqueuse sous forme d'une couche plus légère qu'on décante et qu'on réunit à la précédente.

Le glycol monochlorhydrique est placé dans un ballon qu'on surmonte d'un tube de sûreté et qu'on met en communication avec un tube rempli de chlorure de calcium fondu. Ce dernier tube porte à son autre extrémité un tube recourbé à angle droit qui plonge dans un ballon à long col qu'on entoure d'un mélange réfrigérant. On verse alors, par petites portions, de la potasse caustique concentrée par l'entonnoir du tube de sûreté. Dès que l'excès d'acide est neutralisé, on remarque à chaque addition de potasse une vive effervescence due au dégagement de l'oxyde d'éthylène. On attend que ce dégagement ait cessé avant d'ajouter une nouvelle quantité d'alcali. Au commencement, la réaction s'accomplit d'elle-même sans le secours de la chaleur. A la fin, on chauffe après chaque addition de potasse et on finit par porter le liquide à l'ébullition. La décomposition du glycol chlorhydrique étant terminée, on rectifie l'oxyde d'éthylène qui s'est déshydraté au contact du chlorure de calcium.

Propriétés de l'oxyde d'éthylène. — La densité de l'oxyde d'éthylène à zéro est égale à 0,8945. (Une autre expérience a donné le chiffre 0,8981.) Son coefficient de dilatation est considérable entre zéro et 10 degrés. Son point d'ébullition est situé à 13°,5 sous la pression de $0^{m},7465$.

L'oxyde d'éthylène se mêle à l'eau en toutes proportions. Lorsqu'on verse ce corps dans de l'eau dont la température

est voisine de zéro, le mélange se prend en une masse de cristaux. Ceux-ci se conservent longtemps dans la liqueur lorsque la température ne s'élève pas beaucoup au-dessus de zéro. Je me suis assuré que ces cristaux ne sont pas de la glace. Ils constituent probablement un hydrate que je n'ai pas pu isoler.

La solution aqueuse d'oxyde d'éthylène réduit le nitrate d'argent, mais plus difficilement que l'aldéhyde. Lorsqu'on y introduit du noir de platine en quantité notable et qu'on abandonne le tout pendant quelque temps, la liqueur devient fortement acide et renferme alors de l'acide glycolique. On a préparé du glycolate de chaux avec cet acide et on l'a soumis à l'analyse après l'avoir séché.

$0^{gr},278$ de matière séchée à 130 degrés ont donné 0,201 de sulfate de chaux.

Calcium...... 21,2 pour 100.

La formule

$$C^2H^3CaO^3$$

exige

Calcium...... 21,0 pour 100.

L'oxyde d'éthylène se convertit en acide glycolique par une fixation d'oxygène,

$$C^2H^4O + O^2 = C^2H^4O^3.$$

Action de l'hydrogène naissant sur l'oxyde d'éthylène. — On a introduit dans un matras de l'amalgame de sodium solide, et après avoir placé le matras dans un mélange réfrigérant, on a versé sur l'amalgame une solution aqueuse d'oxyde d'éthylène. Le lendemain, on a distillé le liquide, on a recueilli les premières portions et on les a traitées par du carbonate de potasse solide. Il s'est séparé une couche d'un liquide qui a été décanté et rectifié sur l'hydrate de potasse récemment fondu. Le liquide ainsi obtenu était insoluble à l'eau et possédait l'odeur et le point d'ébullition

de l'alcool. Le sodium s'y est dissous avec dégagement d'hydrogène. L'analyse qui a été faite avec cet alcool n'ayant pas donné de résultats satisfaisants, on l'a transformé en iodure d'éthyle. Le produit obtenu, convenablement purifié, a passé à la distillation à 73 degrés et a donné à l'analyse les résultats suivants :

$0^{gr},309$ de matière ont donné 0,100 d'eau et 0,1775 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.	
Carbone.......	15,6	C^2....	15,4
Hydrogène.....	3,5	H^5.....	3,2
Iode..........	»	I......	81,4
			100,0

Le liquide alcalin, dont on avait séparé l'alcool par distillation, a été neutralisé exactement par l'acide sulfurique et évaporé à siccité au bain-marie. Le résidu a été repris par l'alcool absolu, et la liqueur alcoolique a été distillée. L'alcool ayant passé, le point d'ébullition s'est élevé rapidement. Vers 200 degrés, il a passé un liquide possédant une saveur sucrée, et qui était probablement du glycol formé par la fixation de l'eau sur l'oxyde d'éthylène; mais le thermomètre ayant continué à s'élever, on a recueilli ce qui a passé entre 250 et 270 degrés.

L'analyse qui a été faite de ce liquide semble indiquer que c'était un mélange. Les nombres obtenus

C.... 49,78 H.... 9,94

ne s'accordent ni avec la formule de l'alcool triéthylénique qui exige

C.... 48,00 H.... 9,33

ni avec la formule

$C^4H^{10}O^2$ (C.... 53,3 H.... 11,11)

qui représenterait 2 molécules d'oxyde d'éthylène plus 2 atomes d'hydrogène.

Il résulte de ce qui précède que l'oxyde d'éthylène peut fixer de l'hydrogène pour se convertir en alcool :

$$C^2H^4O + H^2 = C^2H^6O.$$

Action du brome sur l'oxyde d'éthylène. — Le brome convenablement refroidi peut être mélangé avec l'oxyde d'éthylène sans réagir immédiatement sur lui ; mais lorsqu'on abandonne le mélange à lui-même dans des tubes scellés, il arrive quelquefois que la réaction s'accomplit, à un moment donné, avec une violence telle, que les tubes font explosion. Si l'on place ceux-ci dans un mélange réfrigérant, on trouve le contenu transformé le lendemain en une masse de cristaux imprégnés d'une eau mère épaisse et rouge. Pour obtenir ces cristaux en quantité notable, il convient de mêler l'oxyde d'éthylène avec le brome dans le rapport d'une molécule d'oxyde d'éthylène et d'un atome de brome. Pour les isoler, on laisse écouler l'eau mère en retournant le tube, puis on dessèche les cristaux en les plaçant entre deux plaques de terre cuite poreuse. On peut aussi se servir avec avantage, pour cette opération, des vases poreux qui servent pour la construction des piles. On en choisit deux qui s'emboîtent l'un dans l'autre et on place la bouillie de cristaux entre les deux vases.

Convenablement desséchés, les cristaux dont il s'agit constituent de grands prismes rouge de rubis lorsqu'ils sont volumineux et intacts, jaune-orangé lorsqu'ils sont petits ou écrasés. Ils fondent à 65 degrés en un liquide rouge foncé qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline rouge. Ce liquide entre en ébullition vers 95 degrés, en émettant une vapeur orangée qui, en se condensant, reproduit le liquide et la masse cristalline rouge. A la fin de la distillation, le thermomètre s'élève à 110 degrés et il reste une petite quantité d'un liquide épais peu coloré, sans

doute un produit de décomposition ou de substitution. Les cristaux eux-mêmes émettent une vapeur sensible à la température ordinaire et se déplacent, quoique lentement, dans les tubes scellés où on les conserve. Insolubles dans l'eau, ils se dissolvent dans l'alcool et dans l'éther. Leur odeur est irritante.

Ils constituent une combinaison d'oxyde d'éthylène et de brome, un bromure d'oxyde résultant de la fixation de 2 atomes de brome sur 2 molécules d'oxyde d'éthylène. Leur composition se déduit des analyses suivantes :

I. $0^{gr},462$ de matière ont donné 0,147 d'eau et 0,3355 d'acide carbonique;

II. $0^{gr},477$ de matière ont donné 0,149 d'eau et 0,327 d'acide carbonique;

III. $0^{gr},120$ de matière ont donné 0,184 de bromure d'argent.

En centièmes :

	I.	II.	III.		
Carbone....	19,80	18,69	»	C^4...	19,35
Hydrogène..	3,53	3,46	»	H^8...	3,12
Brome.....	»	»	65,16	Br^2...	64,50
Oxygène ...	»	»	»	O^2...	13,03
					100,00

Ces analyses conduisent à la formule

$$C^4H^8O^2, Br^2 = \left.\begin{matrix} C^2H^4O \\ C^2H^4O \end{matrix}\right\} Br^2.$$

La composition de ces cristaux est remarquable à plus d'un titre. D'abord elle indique une addition directe de brome à un corps oxygéné qui fonctionne dans cette circonstance comme un radical. Je rappelle ici les belles expériences de M. Kekulé relatives à la transformation des acides fumarique et maléique en dibromosuccinique et des acides citraconique, itaconique et mésaconique en acides dibromopyrotartriques, réactions qui ont offert, si je ne

me trompe, le premier exemple d'acides oxygénés non saturés, complétant leur saturation par une fixation de brome, et fonctionnant par conséquent comme des radicaux (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. LXIII, p. 366, et t. LXVI, p. 482).

En second lieu, la formule

$$\left.\begin{array}{l}C^2H^4O \\ C^2H^4O\end{array}\right\} Br^2$$

fait voir que l'oxyde d'éthylène s'est doublé au moment où il s'est combiné avec le brome; car il est impossible d'admettre qu'une seule molécule d'oxyde d'éthylène puisse se combiner avec un atome de brome et qu'il puisse exister un composé de la forme C^2H^4O, Br. En effet, dans un composé organique renfermant du carbone et de l'oxygène, éléments d'atomicité paire, la somme des atomes d'hydrogène, de chlore, de brome, etc., doit être un nombre pair.

Le brome n'est que faiblement combiné avec l'oxyde d'éthylène : de là, sans doute, la couleur rouge et l'odeur irritante du composé. Lorsqu'on traite celui-ci par l'hydrogène sulfuré ou par certains métaux, on lui enlève le brome et on met le corps oxygéné en liberté. Le mercure est particulièrement commode pour opérer cette décomposition.

Dioxyéthylène. — Pour préparer ce corps, on introduit dans un tube de verre ou dans un petit ballon les cristaux rouges, dont on vient de parler, avec du mercure, et, sans mêler intimement, on abandonne le tout à lui-même pendant vingt-quatre heures. On observe d'abord un faible dégagement de chaleur, et l'on obtient finalement une masse décolorée qui renferme du bromure de mercure imprégné d'un liquide volatil. On sépare celui-ci par distillation au bain d'huile et on le purifie par plusieurs rectifications sur de la potasse récemment fondue.

Ce corps est le dioxyéthylène. C'est un liquide incolore doué d'une odeur faible, mais agréable. A une basse tem-

pérature il se prend en une masse cristalline fusible à + 9 degrés. Il bout à 102 degrés. Sa densité à zéro est égale à 1,0482. Sa composition répond à la formule

$$C^4H^8O^2 = \begin{cases} C^2H^4O \\ C^2H^4O \end{cases}$$

qui se déduit des analyses suivantes :

0gr,2325 de matière ont donné 0,1975 d'eau et 0,4645 d'acide carbonique.

	Expérience.	Théorie.
Carbone.........	54,47	54,54
Hydrogène.......	9,43	9,09
Oxygène.........	»	36,37
		100,00

Lorsqu'on dirige sur les cristaux rouges un courant de gaz sulfhydrique, ils fondent immédiatement et il se dégage de l'acide bromhydrique. Il se forme, en outre, un liquide incolore surnageant une matière brune visqueuse qui n'est autre chose que du soufre. Le liquide a été agité avec une solution concentrée de potasse, déshydraté et distillé : il possédait la composition et le point d'ébullition du dioxyéthylène.

0gr,175 de matière ont donné 0,1535 d'eau et 0,345 d'acide carbonique.

	Expérience.
Carbone......	53,76
Hydrogène....	9,73

La formule $C^4H^8O^2$ est d'ailleurs confirmée par la densité de vapeur qui a été déterminée par la méthode de Gay-Lussac.

Matière...............	0gr,1065
Température de la vapeur..	158°
Volume de la vapeur.....	51cc
Baromètre..............	763mm
Différence de niveau.....	108mm

On déduit de là pour la densité de vapeur cherchée le nombre 2,990. Le nombre théorique est 3,047.

Le dioxyéthylène est un corps indifférent. Il ne se combine pas avec l'ammoniaque, et il ne se combine que difficilement avec l'acide acétique. On a chauffé pendant six jours à 120 degrés un mélange de dioxyéthylène et d'acide acétique. Le tout ayant été distillé, il n'est resté que quelques gouttes d'un liquide passant au-dessus de 140 degrés, qui pouvait être une combinaison d'acide acétique avec le dioxyéthylène. En effet, ce produit ayant été saponifié par la potasse caustique, il s'est formé de l'acétate de potasse; mais la quantité sur laquelle on avait opéré était trop peu considérable pour qu'on ait pu séparer de cet acétate soit du glycol, soit du glycol diéthylénique. On conçoit d'ailleurs que par la combinaison du dioxyéthylène avec l'acide acétique anhydre il eût pu se former du diacétate diéthylénique :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^4O\\C^2H^4O\end{matrix}\right\}}_{\text{Dioxyéthylène.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O}_{\text{Acide acétique anhydre.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^2\\(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^3}_{\text{Diacétate diéthylénique.}}$$

Le dioxyéthylène est peut-être l'éther ou l'anhydride de l'alcool diéthylénique (1)

$$C^4H^{10}O^3 - H^2O = C^4H^8O^2.$$

---

(1) M. Lourenço a décrit, sous le nom d'éther du glycol ou anhydride diéthylénique, un corps qu'il a obtenu, il y a quelques années, en faisant réagir le bromure d'éthylène sur le glycol. Ce corps offre la composition de l'oxyde d'éthylène et du dioxyéthylène. M. Lourenço place son point d'ébullition d'une manière approximative à 95 degrés, et jusqu'ici il n'en a donné ni la densité, ni la densité de vapeur. Il est donc impossible de décider la question de savoir si ce corps est identique ou non avec le dioxyéthylène, ce que reconnaît d'ailleurs M. Lourenço.

Ce chimiste considère le corps en question à la fois comme l'*éther du glycol* et l'*anhydride diéthylénique* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 288). Si, comme on l'a toujours admis jusqu'ici, les éthers

Examen du liquide rouge provenant de l'action du brome sur l'oxyde d'éthylène. — La liqueur rouge qui a été décantée des cristaux formés par l'union directe du brome avec l'oxyde d'éthylène possède une composition complexe. Soumise à la distillation, elle se dissout en répandant des vapeurs d'acide bromhydrique. Le point d'ébullition s'est continuellement élevé pendant la distillation à partir de 120 degrés. Voulant me rendre compte de la composition approchée du liquide qui avait passé à la distillation, j'ai analysé ce qui avait passé dans une opération de 120 à 160 degrés, et dans une autre de 120 à 150 degrés

I. $0^{gr},582$ de matière ont donné 0,376 d'acide carbonique et 0,183 d'eau.

II. $0^{gr},447$ de matière ont donné 0,137 d'eau et 0,2831 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},310$ de matière ont donné 0,473 de bromure d'argent.

En centièmes :

	120 à 160°.	120 à 150°.
Carbone.......	17,6	17,2
Hydrogène.....	3,4	3,4
Brome	»	64,9

Ces nombres ne s'accordent ni avec la formule G^2H^5BrO du glycol bromhydrique, ni avec la formule G^2H^5BrO de l'oxyde d'éthylène bromé, et montrent que le corps analysé était un mélange, ce qu'indiquait d'ailleurs la marche ascendante du thermomètre pendant la distillation même. Persuadé que le liquide rouge se décomposait pendant la distillation, je l'ai décoloré par une solution faible de potasse

proprement dits sont les anhydrides des alcools, l'éther du glycol est l'anhydride du glycol, c'est-à-dire l'oxyde d'éthylène. En fixant de l'eau celui-ci régénère le glycol. Pour perdre de l'eau l'alcool ordinaire a besoin de doubler sa molécule, tandis qu'une seule molécule de glycol peut se déshydrater; la différence est du même ordre que celle qui existe entre la déshydratation de l'acide acétique et celle de l'acide succinique.

caustique et j'ai analysé le résidu, dont le volume avait beaucoup diminué.

Voici les analyses de deux produits provenant d'opérations différentes :

I. $0^{gr},503$ de matière ont donné $0,1315$ d'eau et $0,3745$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},609$ de matière ont donné $0,164$ d'eau et $0,459$ d'a- carbonique.

En centièmes :

	I.	II.	C^2H^3BrO.	C^2H^5BrO.
Carbone....	20,3	20,5	19,51	19,20
Hydrogène..	2,9	2,9	2,43	4,00

Ces analyses démontrent que le corps analysé ne pouvait être du glycol monobromhydrique, qui est beaucoup plus riche en hydrogène. Elles conduiraient plutôt à la formule

$$C^2H^3BrO,$$

qui représente l'oxyde d'éthylène bromé.

Lorsqu'on chauffe ce liquide avec une solution aqueuse concentrée de potasse caustique, il disparaît presque entièrement avec formation de bromure de potassium. J'ai neutralisé la liqueur alcaline par l'acide sulfurique, j'ai évaporé à siccité au bain-marie, et j'ai repris par l'alcool absolu. Après l'évaporation de l'alcool au bain-marie, il est resté une liqueur sirupeuse non volatile. Chauffée sur la lame de platine, cette matière s'est décomposée en noircissant et en répandant l'odeur du sucre qui brûle. Après l'incinération, il est resté un résidu blanc de carbonate de potasse, preuve que le liquide renfermait un sel de potasse à acide organique. Traité par un excès d'acide sulfurique et chauffé doucement, il a laissé dégager, en effet, une quantité notable d'acide acétique. La formation de cet acide est facile à interpréter à l'aide de l'équation suivante, en supposant

que le corps soumis à l'action de la potasse soit réellement l'oxyde d'éthylène bromé :

$$\mathrm{C^2H^3BrO} + 2(\mathrm{KHO}) = \mathrm{BrK} + \mathrm{C^2H^3KO^2} + \mathrm{H^2O}.$$

Le résidu dont l'acide acétique s'était dégagé ayant été repris par l'alcool absolu, il est resté du sulfate de potasse qui a été séparé par le filtre. La liqueur acide a été évaporée, puis sursaturée par l'eau de baryte, neutralisée par un courant d'acide carbonique, filtrée. Le liquide filtré possédant une réaction acide, on l'a mélangé avec une petite quantité d'acétate de plomb qui y a fait naître un précipité. La liqueur filtrée, débarrassée de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, a été évaporée après une nouvelle filtration, et le résidu sirupeux a été desséché à 120 degrés. On a obtenu ainsi une matière légèrement colorée en jaune, présentant la consistance d'une solution épaisse de gomme, à peu près neutre au goût, mais légèrement acide au papier de tournesol. Chauffée sur la lame de platine, cette matière s'est d'abord liquéfiée, puis elle a noirci en répandant l'odeur du sucre qui brûle, et a laissé un résidu noir charbonneux. Chauffée avec de l'acide azotique d'une densité de 1, 4, elle a dégagé d'abondantes vapeurs rouges; la liqueur évaporée a donné une cristallisation d'acide oxalique. La solution de cette matière ne réduisait pas le liquide cupro-potassique.

$0^{gr},342$ de cette matière, brûlés dans un courant d'oxygène dans la nacelle de platine, ont donné 0,2535 d'eau et 0,5665 d'acide carbonique. Il est resté dans la nacelle de platine un résidu pesant $0^{gr},011$.

En centièmes et déduction faite des cendres :

Carbone	46,7
Hydrogène.....	8,5

Le corps analysé est donc très-riche en oxygène; il possède

quelques propriétés des hydrates de charbon; mais sa composition ne s'accorde ni avec la formule

$$n\,C^2H^4O^2,$$

ni avec la formule

$$C^6H^{10}O^5.$$

Il est à remarquer d'ailleurs que la petite quantité de matière que j'ai obtenue ne présentait aucune garantie de pureté. J'ai poursuivi ces expériences dans l'espoir d'obtenir, par l'action de la potasse sur l'éthylène bromé, un corps *neutre*, le bioxyde d'éthylène, isomérique avec le glucose

$$C^2H^3BrO + KHO = C^2H^4O^2 + KBr.$$

Action de l'eau sur l'oxyde d'éthylène. — L'oxyde d'éthylène peut se combiner directement avec l'eau. La combinaison s'effectue facilement lorsqu'on chauffe ensemble volumes égaux des deux corps pendant quelques jours, au bain-marie, dans des matras très-forts scellés à la lampe. Le produit de la réaction possède une saveur sucrée. Lorsqu'on le soumet à la distillation, l'excès d'eau passe d'abord, puis le thermomètre s'élève et la majeure partie du liquide passe de 195 à 200 degrés. Ce produit est du glycol, comme le montre l'analyse suivante :

0gr,4925 de matière ont donné 0,436 d'eau et 0,693 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone......	38,37	38,71
Hydrogène....	9,82	9,67
Oxygène......	»	51,62
		100,00

Le glycol se forme ici par suite de l'addition directe d'une molécule d'eau à une molécule d'oxyde d'éthylène,

$$C^2H^4O + H^2O = C^2H^6O^2.$$

Cette expérience montre bien que l'oxyde d'éthylène est l'anhydride du glycol : il est au glycol ce que la lactide est à l'acide lactique, ce que l'anhydride sulfurique est à l'acide sulfurique.

Mais le glycol n'est pas le seul produit de la réaction de l'eau sur l'oxyde d'éthylène. Lorsqu'il a passé à la distillation, le thermomètre s'élève jusque vers 300 degrés. Ce qui passe vers 250 degrés est l'alcool diéthylénique. La quantité de ce produit est beaucoup moins considérable que celle du glycol; on en a recueilli une certaine quantité et on a reconnu par l'analyse qu'il possédait la composition de l'alcool diéthylénique. Ce qui passe vers 300 degrés est sans doute de l'alcool triéthylénique. Il résulte de ces expériences qu'une, deux et probablement trois molécules d'oxyde d'éthylène peuvent se combiner avec une molécule d'eau pour former des combinaisons de plus en plus compliquées. Le premier de ces composés, l'alcool diéthylénique, a été découvert par M. Lourenço, qui l'a obtenu en faisant réagir le bromure d'éthylène sur le glycol et qui l'avait désigné sous le nom d'éther intermédiaire du glycol (1).

J'ai fait voir que ces composés jouent le rôle d'alcools, qu'ils renferment plusieurs molécules d'éthylène accumulées dans une seule et même molécule complexe, et qu'on peut les envisager comme appartenant à des types condensés (2). Je les ai nommés *alcools polyéthyléniques*.

II.

ALCOOLS POLYÉTHYLÉNIQUES.

Alcool diéthylénique. — Il prend naissance par la fixation d'une molécule d'eau sur deux molécules d'oxyde d'é-

(1) *Bulletin de la Société Chimique*, fascicule de 1858-1859-1860, p. 81; séance du 19 août 1859.

(2) *Bulletin de la Société Chimique*, fascicule de 1858-1859-1860, p. 82; séance du 19 août 1859.

thylène, comme le montre l'équation suivante :

$$2\,C^2H^4O + H^2O = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3.$$

Alcool diéthylénique.

Un moyen plus commode de le préparer consiste à chauffer l'oxyde d'éthylène avec le glycol,

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + C^2H^4O = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3.$$

On mêle du glycol parfaitement anhydre avec la moitié de son volume d'oxyde d'éthylène, on enferme le mélange dans un grand matras en verre très-fort, et on chauffe pendant quinze jours au bain-marie. Au bout de ce temps, on soumet le liquide à la distillation fractionnée : de l'oxyde d'éthylène passe d'abord, puis, le thermomètre s'étant élevé vers 200 degrés, l'excès du glycol.

On continue ensuite la distillation fractionnée et on recueille d'abord ce qui passe entre 245 et 255 degrés, puis ce qui passe entre 285 et 295 degrés. Le premier produit est l'alcool diéthylénique, le second est l'alcool triéthylénique. Les produits intermédiaires sont des mélanges dont on peut encore séparer, par des distillations méthodiques, une certaine quantité soit d'alcool diéthylénique, soit d'alcool triéthylénique. Lorsque ce dernier a passé, il reste encore un résidu très-épais bouillant au-dessus de 300 degrés et qui renferme peut-être des alcools polyéthyléniques de condensation supérieure.

Voici une analyse qui établit la composition de l'alcool diéthylénique formé dans ces circonstances :

$0^{gr},251$ de matière ont donné 0,213 d'eau et 0,415 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone.......	45,08	45,28
Hydrogène.....	9,42	9,43
Oxygène	»	45,29
		100,00

L'alcool diéthylénique ainsi obtenu est un liquide épais, soluble en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool. Il se dissout dans environ dix fois son volume d'éther anhydre.

Sa densité à zéro est égale à 1,132. Il bout vers 250 degrés. Sa saveur n'est point sucrée. Au premier moment elle paraît douceâtre, mais un arrière-goût un peu amer ne tarde pas à se prononcer.

L'acide azotique l'attaque vivement et le convertit en acide glycolique, acide oxalique, et en un acide particulier qui sera décrit plus loin.

Lorsqu'on chauffe l'alcool diéthylénique pendant plusieurs jours au bain-marie, avec une solution concentrée d'acide iodhydrique, la liqueur brunit et se remplit de cristaux. Séparés de l'eau mère et décolorés par une solution faible de potasse caustique, ces cristaux ont été dissous dans l'alcool bouillant, qui les a laissés déposer par le refroidissement en belles aiguilles. C'était de l'iodure d'éthylène. L'expérience offre de l'intérêt, puisqu'elle démontre l'existence, dans l'alcool diéthylénique, de deux groupes éthylène:

$$\left.\begin{matrix}(\text{Ɵ}^2\text{H}^4)^2\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\text{Θ}^3 + 4\text{HI} = \underbrace{2\,\text{Ɵ}^2\text{H}^4\text{I}^2}_{\text{Iodure d'éthylène.}} + 3\,\text{H}^2\text{Θ}.$$

L'alcool diéthylénique peut se combiner directement avec l'oxyde d'éthylène pour former des alcools polyéthyléniques de condensation supérieure. On a chauffé pendant douze jours au bain-marie 10 grammes d'alcool diéthylénique avec 10 grammes d'oxyde d'éthylène. Le produit ayant été soumis à la distillation fractionnée, on a recueilli d'abord une quantité notable d'oxyde d'éthylène en excès, et on a

obtenu entre 4 et 5 grammes d'un liquide bouillant entre 280 et 300 degrés, dont on trouvera l'analyse plus loin.

ALCOOL TRIÉTHYLÉNIQUE $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^3\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^4$. — L'alcool triéthylénique, séparé par distillation fractionnée des autres alcools polyéthyléniques formés par l'action de l'oxyde d'éthylène sur le glycol, constitue un liquide incolore, épais, soluble en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool et soluble dans une grande quantité d'éther.

Il bout vers 290 degrés. Sa densité est égale à 1,138. On a pris sa densité de vapeur dans la vapeur de mercure. Mais le produit n'a pu être exposé impunément à la température de 350 degrés. Le résidu était légèrement brun, et quand on a ouvert le ballon sous le mercure il est resté une petite quantité d'un gaz inflammable. Aussi le chiffre qu'on a trouvé dans cette expérience (4,86) est-il un peu inférieur au chiffre théorique (5,20).

La composition de l'alcool triéthylénique est exprimée par la formule

$$C^6H^{14}\Theta^4 = \left.\begin{matrix}(C^2H^4)^3\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^4,$$

qui se déduit des analyses suivantes :

I. $0^{gr},382$ de matière ont donné 0,320 d'eau et 0,675 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},427$ d'alcool triéthylénique obtenu par fixation de l'oxyde d'éthylène sur l'alcool diéthylénique ont donné 0,363 d'eau et 0,747 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
Carbone.......	48,18	47,70	48,00
Hydrogène.....	9,29	9,43	9,33
Oxygène.......	»	»	42,67
			100,00

ALCOOL TÉTRÉTHYLÉNIQUE. — J'ai obtenu ce corps en décomposant, par la baryte caustique, l'acétate tétréthylénique, dont la préparation sera décrite plus loin. L'excès de baryte ayant été séparé par l'acide carbonique, on a évaporé à siccité au bain-marie, puis on a repris par l'alcool absolu. L'alcool ayant été séparé par distillation, le thermomètre est monté rapidement jusqu'à 300 degrés. En distillant le résidu dans le vide, on a obtenu un liquide incolore et visqueux qui constitue l'alcool tétréthylénique.

0gr,3875 de matière ont donné 0,331 d'eau et 0,696 d'acide carbonique.

	Expérience.	Théorie.
Carbone.......	48,98	49,48
Hydrogène.....	9,48	9,27
Oxygène.......	»	51,25
		100,00

La petite quantité de matière que j'avais à ma disposition ne m'a pas permis de poursuivre l'étude de ce corps.

ACTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE SUR L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE. ACÉTATES POLYÉTHYLÉNIQUES. — Lorsqu'on chauffe au bain-marie, en vase clos, l'oxyde d'éthylène avec de l'acide acétique cristallisable, les deux corps se combinent et l'on obtient, si l'on emploie un excès d'oxyde d'éthylène, non-seulement des acétates éthyléniques qui distillent vers 180 degrés, mais encore des acétates des alcools polyéthyléniques. Ces derniers entrent en ébullition à une température beaucoup plus élevée que les éthers acétiques du glycol, il est facile de les séparer par distillation fractionnée. On recueille de 245 à 255 degrés un liquide qui offre la composition de l'acétate diéthylénique, et vers 300 degrés un produit qui offre la composition de l'acétate triéthylénique. Mais tout n'a pas passé à cette température élevée, et on a réussi, en distillant le résidu dans le vide, à obtenir un produit qui offrait la composition de l'acétate tétréthy-

lénique et qui, saponifié par la baryte, a donné l'alcool tétréthylénique lui-même.

Acétates diéthyléniques. — Voici les analyses d'un produit qui a été obtenu en chauffant l'oxyde d'éthylène avec de l'acide acétique cristallisable, et qui avait passé à la distillation entre 245 et 255 degrés :

I. $0^{gr},315$ de matière ont donné 0,222 d'eau et 0,570 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},434$ de matière ont donné 0,305 d'eau et 0,787 d'acide carbonique.

	Expériences.		Théorie.	
	I.	II.	$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^2\\ C^2H^3O\\ H\end{matrix}\right\} O^3$.	$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^2\\ (C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\} O^3$.
Carbone...	49,34	49,44	48,66	50,52
Hydrogène.	7,82	7,77	8,11	7,38
Oxygène...	»	»	33,24	42,10
			100,00	100,00

Ces nombres font voir que le corps analysé était un mélange de monoacétate diéthylénique et de diacétate diéthylénique, résultat qui est confirmé par l'expérience suivante dans laquelle on a déterminé la quantité d'acide acétique que cet éther renfermait.

$0^{gr},473$ de ce produit ont été chauffés, au bain-marie en vase clos, avec un excès d'une solution concentrée d'hydrate de baryte. Au bout de douze heures, la liqueur a été étendue d'eau, saturée par un courant d'acide carbonique, portée à l'ébullition, filtrée, précipitée par l'acide sulfurique ; on a recueilli $0^{gr},423$ de sulfate de baryte provenant de la décomposition de l'acétate. Si la matière analysée avait été un monoacétate pur, elle eût dû fournir $0^{gr},372$ de sulfate de baryte ; si elle avait été un diacétate, elle eût dû en donner $0^{gr},580$.

J'ai obtenu un diacétate diéthylénique en combinant directement l'oxyde d'éthylène avec l'acide acétique anhydre.

12 grammes d'oxyde d'éthylène et 12 grammes d'acide acétique anhydre ont été chauffés au bain-marie pendant quelques jours. Le produit ayant été distillé, il a d'abord passé un excès d'oxyde d'éthylène, puis une certaine quantité d'acide acétique anhydre non combiné; on a recueilli ensuite une portion assez notable de liquide entre 150 et 238 degrés, peu entre 238 et 245 degrés, une quantité assez notable de 245 à 251, et quelques gouttes seulement au-dessus de cette température.

Le produit bouillant entre 245 et 251 offrait exactement la composition du diacétate diéthylénique.

0gr,372 de matière ont donné 0,254 d'eau et 0,689 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^2\\(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\} O^3$.
Carbone........	50,56	50,52
Hydrogène......	7,58	7,38
Oxygène........	»	42,10
		100,00

Il s'était évidemment formé par synthèse directe de l'oxyde d'éthylène et de l'acide acétique anhydre selon l'équation

$$2\,C^2H^4O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}(C^2H^4)^2\\(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\} O^3.$$

Acétate triéthylénique. — Il a été obtenu en faisant réagir l'acide acétique sur l'oxyde d'éthylène. C'est le produit bouillant vers 300 degrés. Voici d'abord l'analyse d'un produit qui avait bouilli un peu au-dessus de cette température.

0gr,445 de matière ont donné 0,335 d'eau et 0,822 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^3 \\ (C^2H^3O), H\end{matrix}\right\} O^4$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^3 \\ (C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\} O^4$.
Carbone....	50,37	50,00	51,28
Hydrogène..	8,35	8,33	7,69
Oxygène....		41,67	41,03
		100,00	100,00

D'après sa composition, le corps analysé paraît être un mélange de monoacétate triéthylénique avec une certaine quantité de diacétate. Ce résultat est confirmé par une détermination de la quantité d'acide acétique qu'il renfermait, détermination qui a été faite par la baryte, selon le procédé qui a été décrit (p. 335).

$1^{gr},071$ de matière ont donné 0,765 de sulfate de baryte.

Une quantité égale de monoacétate triéthylénique eût donné $0^{gr},649$ de sulfate de baryte; et le même poids de diacétate eût fourni $1^{gr},067$ de sulfate de baryte.

On a fait l'analyse d'un produit provenant d'une autre préparation et qui avait distillé vers 300 degrés.

$0^{gr},387$ de matière ont donné 0,287 d'eau et 0,727 d'acide carbonique.

En centièmes :

Carbone.......	51,22
Hydrogène.....	8,22
Oxygène.......	»

Ces nombres s'accordent avec ceux qu'exige la formule

$$\left.\begin{matrix}(\text{Є}^2H^4)^3 \\ (\text{Є}^2H^3\Theta)^2\end{matrix}\right\} \Theta^4.$$

L'acétate triéthylénique se mêle en toutes proportions avec l'eau, l'alcool et l'éther.

L'acétate diéthylénique et l'acétate triéthylénique pren-

nent aussi naissance lorsqu'on chauffe l'oxyde d'éthylène pendant longtemps avec du glycol acétique (acétate éthylénique). Une certaine quantité d'oxyde d'éthylène est fixée, et lorsqu'on soumet le produit à la distillation on obtient, lorsque l'excès d'oxyde d'éthylène et d'acétate éthylénique (qui bout vers 185 degrés) ont passé, un mélange d'acétates diéthylénique et triéthylénique qui passe de 240 à 290 degrés :

$$\Theta^2H^4\Theta + \left.\begin{matrix}\Theta^2H^4\\ \Theta^2H^3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta^2 = \left.\begin{matrix}(\Theta^2H^4)^2\\ \Theta^2H^3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta^3.$$

Cette expérience rappelle la fixation de l'oxyde de plomb sur l'acétate plombique dans la préparation du sous acétate.

ACÉTATE TÉTRÉTHYLÉNIQUE. — Les dernières portions du liquide provenant de la réaction de l'acide acétique sur l'oxyde d'éthylène ont été chauffées jusqu'à 320 degrés. Le résidu était un liquide coloré en brun qu'on a obtenu parfaitement incolore en le distillant dans le vide. Ce produit présentait, à peu de chose près, la composition du diacétate tétréthylénique

$$\Theta^{12}H^{22}\Theta^7 = \left.\begin{matrix}(\Theta^2H^4)^4\\ (\Theta^2H^3\Theta)^2\end{matrix}\right\}\Theta^5.$$

De ce diacétate on a retiré, à l'aide du procédé indiqué pages 333 et 334, l'alcool tétréthylénique qui a été analysé.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE. — Lorsqu'on ajoute de l'oxyde d'éthylène à de l'acide chlorhydrique refroidi, les deux corps se combinent instantanément avec un vif dégagement de chaleur. Une portion de l'oxyde d'éthylène se volatilise et le résidu renferme du glycol monochlorhydrique. On parvient à combiner très-facilement les deux corps en dirigeant un courant de gaz chlorhydrique sec dans un ballon entouré d'un mélange réfrigérant et dans lequel on a introduit une certaine quantité d'oxyde d'éthylène. L'expérience est terminée

lorsque le gaz chlorhydrique se dégage. En soumettant le produit à la distillation, on en retire facilement une quantité notable de glycol chlorhydrique bouillant à 128 degrés et identique par ses propriétés avec le produit préparé avec le glycol et l'acide chlorhydrique. Mais lorsque ce corps a passé à la distillation, le thermomètre s'élève vers 200 degrés et au-dessus, et il passe alors des chlorhydrines supérieures résultant de l'union de deux ou trois molécules d'oxyde d'éthylène avec l'acide chlorhydrique. Voici l'analyse d'un produit qui avait passé de 190 à 200 degrés :

$0^{gr},3955$ de matière ont donné 0,275 d'eau et 0,559 d'acide chlorhydrique.

En centièmes :

			Théorie.
Carbone......	38,5	C^4......	38,5
Hydrogène....	7,6	H^9......	7,2
Chlore.......	»	Cl......	28,5
Oxygène......	»	O^2.....	25,8
			100,0

Malgré la concordance des chiffres trouvés avec ceux qu'indique la théorie, il n'est point certain que le corps analysé constitue la monochlorhydrine diéthylénique pure. Il pouvait renfermer en mélange une dichlorhydrine.

Néanmoins, on peut admettre comme certain que l'oxyde d'éthylène se combine directement et énergiquement avec l'acide chlorhydrique pour former des chlorhydrates d'oxyde d'éthylène :

$$C^2H^4O + HCl = C^2H^5ClO = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ H \end{matrix}\right\} O, \atop Cl$$

$$2\,C^2H^4O + HCl = C^4H^9ClO^2 = \left.\begin{matrix} (C^2H^4)^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2. \atop Cl$$

On conçoit, d'ailleurs, que par l'action de deux mo-

lécules d'acide chlorhydrique sur plusieurs molécules d'oxyde d'éthylène il puisse se former des dichlorhydrines des alcools polyéthyléniques. Je n'ai point réussi à isoler ces corps.

Une expérience très-frappante et qui montre bien le caractère basique de l'oxyde d'éthylène consiste à faire passer dans une éprouvette remplie de mercure tiède une ampoule renfermant quelques gouttes d'oxyde d'éthylène. Celui-ci passe immédiatement à l'état de vapeur et remplit l'éprouvette. On y fait alors passer un volume égal de gaz chlorhydrique; instantanément les deux corps se combinent et le mercure remonte dans l'éprouvette.

Action de l'oxyde d'éthylène sur le chlorhydrate d'oxyde d'éthylène ou glycol chlorhydrique. — Lorsqu'on chauffe pendant huit jours au bain-marie un mélange d'oxyde d'éthylène et de glycol chlorhydrique parfaitement neutre, les deux corps se combinent partiellement. En soumettant le produit à la distillation, l'excès d'oxyde d'éthylène passe d'abord, puis le glycol chlorhydrique non combiné; enfin le thermomètre s'élève jusque vers 200 degrés, et l'on recueille finalement une petite quantité d'un liquide qui présente à peu près la composition de la première chlorhydrine de l'alcool diéthylénique. Ce corps se formerait par l'union pure et simple du chlorhydrate d'oxyde d'éthylène avec l'oxyde d'éthylène :

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^4\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\\ Cl\end{matrix} + C^2H^4\Theta = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^4\\ C^2H^4\\ H\end{matrix}\right\}\Theta^2\\ Cl\end{matrix} \text{ ou } 2(C^2H^4\Theta),\ HCl.$$

La formule

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^4\\ C^2H^4\\ H\end{matrix}\right\}\Theta^2\\ Cl\end{matrix}$$

indique que le chlore s'est substitué au résidu typique $H\Theta$

dans l'alcool diéthylénique :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^3.$$

J'ai fait beaucoup d'analyses de liquides formés dans ces conditions sans avoir obtenu des nombres s'accordant parfaitement avec la formule précédente. Les corps analysés n'étaient point purs.

La réaction de l'oxyde d'éthylène sur le chlorhydrate d'oxyde d'éthylène est plus complète lorsqu'on chauffe le mélange à 140 degrés. Le thermomètre monte alors rapidement à 130 degrés et finit par s'élever, à mesure que le produit distille, jusqu'au delà de 250 degrés. Ce qui passe constitue un mélange de monochlorhydrines et de dichlorhydrines supérieures, les premières solubles dans l'eau, les secondes insolubles. Je ne les ai pas encore séparées les unes des autres.

Action de l'oxyde d'éthylène sur le bromure d'éthylène. — On a mélangé de l'oxyde d'éthylène et du bromure d'éthylène dans le rapport des poids moléculaires, et on a chauffé le mélange pendant huit jours à 150 degrés dans des tubes de verre très-forts. Les tubes ayant été ouverts, après le refroidissement, on a soumis le tout à la distillation et on a constaté que la plus grande partie de l'oxyde d'éthylène et du bromure d'éthylène n'avaient pas réagi l'un sur l'autre.

Le bromure d'éthylène ayant passé à la distillation, le thermomètre s'est élevé peu à peu au-dessus de 200 degrés et il est resté quelques gouttes d'un liquide bromé qui a été distillé dans un petit tube.

Le point d'ébullition de ce liquide ne peut pas être indiqué exactement. Le produit a donné à l'analyse les résultats suivants :

0gr,3165 de matière ont donné 0,121 d'eau et 0,280 d'acide carbonique.

0gr,1335 de matière ont donné 0,1825 de bromure d'argent.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone.........	24,12	26,08
Hydrogène.......	4,24	4,34
Brome..........	58,9	57,9
Oxygène........	»	»

D'après cette analyse, le corps possédait approximativement la composition d'un oxybromure d'éthylène

$$2\,C^2H^4O,\,C^2H^4Br^2$$

qui représenterait la dibromhydrine de l'alcool triéthylénique $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^3\\ H^2\end{matrix}\right\} O^4$

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\ C^2H^4\\ C^2H^4\\ \quad Br^2\end{matrix}\right\} O^2 = (C^2H^4O)^2,\ C^2H^4Br^2.$$

Cette supposition est vérifiée par le mode de formation de ce corps qui se forme par l'union directe de l'oxyde d'éthylène et du bromure d'éthylène, comme certains oxybromures ou oxychlorures de la chimie minérale dont il serait l'analogue. Je dois faire remarquer toutefois que les analyses précédentes n'étant pas très-correctes, la composition du corps dont il s'agit n'a pas été établie d'une manière certaine.

III.

PRODUITS D'OXYDATION DES ALCOOLS POLYÉTHYLÉNIQUES.

Acide diglycolique. — Ce corps est un produit d'oxydation de l'alcool diéthylénique. Pour le préparer, on opère de la manière suivante.

L'alcool diéthylénique est mélangé avec un excès d'acide azotique d'une densité de 1,42 et le mélange est chauffé doucement dans un grand ballon. Aussitôt l'oxydation s'accomplit avec une extrême énergie.

Lorsque le dégagement tumultueux de vapeurs rouges a cessé, la liqueur est évaporée au bain-marie. Le résidu se

prend en une masse de cristaux. S'il était de consistance sirupeuse, il serait nécessaire de le dissoudre dans l'acide nitrique et d'évaporer de nouveau au bain-marie.

La masse cristalline qu'on obtient est un mélange d'acide diglycolique, d'acide oxalique et d'acide glycolique.

On la dissout dans une grande quantité d'eau, on neutralise par un lait de chaux, on porte le tout à l'ébullition et on filtre la liqueur bouillante. L'oxalate de chaux reste sur le filtre; le diglycolate soluble dans l'eau bouillante et très-peu soluble dans l'eau froide cristallise par le refroidissement; le glycolate reste dans les eaux mères. Par la concentration, celles-ci laissent déposer une petite quantité de diglycolate et donnent enfin des mamelons de glycolate de chaux.

On purifie le diglycolate par une nouvelle cristallisation. Puis on le dissout dans la plus petite quantité possible d'eau bouillante et on ajoute à la solution chaude du nitrate d'argent, tant qu'il se forme un précipité blanc grenu. Par le refroidissement la quantité de ce précipité augmente. On le recueille sur un filtre, on le lave avec une petite quantité d'eau froide; puis on le délaye dans l'eau et on le décompose par l'hydrogène sulfuré. Après avoir séparé le sulfure d'argent par le filtre, on évapore la liqueur, on l'abandonne finalement sous une cloche au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique.

L'acide diglycolique cristallise.

A l'état de pureté, il se présente sous forme de gros prismes rhomboïdaux dont les faces sont un peu ternes. Néanmoins M. Friedel a pu en mesurer les angles. Voici la note qu'il m'a remise à cet égard : « Autant qu'on a pu » le reconnaître sur des cristaux assez imparfaits, la forme » de l'acide diglycolique est un prisme rhomboïdal droit » de 107° 36′, tronqué sur ses angles aigus par une face » tangente g^1 et par une face e^1 qui fait avec les faces du » prisme un angle de 69° 58′.

» Le plan des axes optiques est parallèle à la petite dia-
» gonale de la base du prisme. »

Ces cristaux sont très-solubles dans l'eau. Ce liquide en dissout les deux tiers de son poids à 15 degrés. Ils se dissolvent abondamment dans l'alcool. Ils possèdent une saveur acide franche. Ils sont efflorescents.

Leur composition est représentée par la formule

$$C^4H^6O^5 + H^2O.$$

Exposés dans le vide ou chauffés à 100 degrés, ils perdent une molécule d'eau.

Voici les analyses qui établissent leur composition.

$0^{gr},818$ de l'acide cristallisé ont perdu dans le vide sec 0,102 d'eau; soit 13,2 pour 100.

I. $0^{gr},313$ de l'acide sec, brûlés dans un courant d'oxygène, ont donné 0,127 d'eau et 0,408 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},4015$ séchés à 100 degrés, et brûlés de même dans un courant d'oxygène, ont donné 0,162 d'eau et 0,523 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.			
	I.	II.		Théorie.
Carbone........	35,54	35,52	C^4.....	35,82
Hydrogène......	4,46	4,47	H^6......	4,47
Oxygène........	»	»	O^5.....	59,71
				100,00

La formule $C^4H^6O^5$ est celle de l'acide malique.

L'acide formé par l'oxydation de l'alcool diéthylénique est donc un isomère de l'acide malique. Je le nomme *diglycolique,* parce que j'y admets l'existence de deux radicaux glycolyle C^2H^2O formés par l'oxydation de l'éthylène C^2H^4. Il est à l'alcool diéthylénique ce que l'acide glycolique est au glycol, et si ce dernier acide se forme par la substitution de 1 atome d'oxygène à 2 atomes d'hydrogène dans le radical éthylène du glycol, on peut admettre que l'acide diglycolique prend naissance par un procédé de

substitution analogue, effectué dans les deux groupes éthylène de l'alcool diéthylénique. Les équations suivantes représentent ces relations :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\}}_{\text{Glycol.}} O^2 + O^2 = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^2O \\ H^2 \end{matrix}\right\}}_{\text{Acide glycolique.}} O^3 + H^2O$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\}}_{\text{Alcool diéthylénique}} O^3 + O^4 = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^2O \\ C^2H^2O \\ H^2 \end{matrix}\right\}}_{\text{Acide diglycolique.}} O^3 + 2H^2O$$

L'acide diglycolique est identique avec un acide que M. Heintz a obtenu comme produit accessoire dans la préparation de l'acide glycolique au moyen de l'acide monochloracétique (1) et qu'il avait d'abord nommé *acide paramalique*. Depuis il a adopté le nom d'*acide diglycolique* et l'opinion que j'ai émise sur la constitution de cet acide.

Il n'est pas inutile de faire remarquer que dans la réaction que je viens de décrire, l'acide diglycolique résulte d'une série de transformations très-nettes auxquelles on a soumis le gaz oléfiant. Ce gaz a passé successivement à l'état de bromure d'éthylène, de glycol, d'oxyde d'éthylène, d'alcool diéthylénique, lequel se convertit, par voie de substitution, en acide diglycolique. C'est là une synthèse des plus nettes et qui permet de convertir un carbure d'hydrogène très-simple en un acide qui offre la complication moléculaire et la composition de l'acide malique.

L'acide diglycolique possède quelques propriétés qui rappellent celles de l'acide malique. Lorsqu'on conserve sa solution aqueuse, elle se remplit de moisissures. Lorsqu'on le fond au creuset d'argent avec de l'hydrate de potasse, il se convertit en acide oxalique et en acide acétique

$$C^4H^6O^5 + H^2O = C^2H^2O^4 + C^2H^4O^2 + H^2.$$

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CIX, p. 482.

L'acide diglycolique sec fond à 148 degrés et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Entre 250 et 270 degrés il se décompose en laissant dégager un mélange de gaz qui renferme environ 9 pour 100 d'acide carbonique. Le résidu brûle avec une flamme bleue et est formé en grande partie par de l'oxyde de carbone. En même temps que ces gaz se dégagent il passe à la distillation un liquide épais qui se prend en une masse cristalline. Je n'ai pas analysé ces cristaux.

Chauffé pendant longtemps à 100 degrés avec une solution concentrée d'acide iodhydrique, l'acide diglycolique réduit celui-ci. La liqueur, débarrassée de l'iode par l'oxyde d'argent, filtrée et évaporée, donne un sel d'argent qui, distillé avec l'acide sulfurique, laisse dégager de l'acide acétique. Cet acide a été converti en éther acétique. Sa formation est facile à comprendre :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^2O \\ C^2H^2O \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3 + 4HI = 2I^2 + 2C^2H^4O^2 + H^2O$$

Mais je dois faire remarquer que la proportion d'acide acétique formée ne m'a pas paru répondre à celle de l'acide diglycolique employé.

Diglycolate de calcium. — La préparation de ce sel a été décrite précédemment. Il cristallise en aiguilles brillantes qui sont presque insolubles dans l'eau froide et peu solubles dans l'eau bouillante. Ces cristaux renferment de l'eau de cristallisation. Leur composition est exprimée par la formule

$$C^4H^4CaO^5 + 6H^2O \quad (1).$$

A 100 degrés ils perdent 22 pour 100 de leur poids d'eau.

Chauffé de 160 à 180 degrés, le sel sec perd encore 19,6 pour 100 de son poids d'eau. Si l'on rapporte les quantités

---

(1) Ca = 40.

totales d'eau dégagée au poids du sel cristallisé, on trouve que celui-ci en perd 37,3 pour 100 de son poids, ce qui répond sensiblement à 6 molécules.

Le nombre théorique serait 38,5 pour 100.

0^{gr},219 du sel séché à 160 degrés ont donné 0,1695 de sulfate de chaux.

0^{gr},3295 du sel séché à 160 degrés, brûlés avec du chromate de plomb, ont donné 0,082 d'eau et 0,336 d'acide carbonique.

0^{gr},4395 de la même substance ont donné 0,099 d'eau et 0,444 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences. I.	Expériences. II.		Théorie.
Carbone......	27,80	27,54	C^4......	27,91
Hydrogène.....	2,76	2,50	H^4......	2,32
Calcium......	22,76	»	Ca......	23,25
Oxygène......	»	»	O^5......	46,52
				100,00

Diglycolate acide de potassium. — Pour préparer ce sel on a divisé une solution d'acide diglycolique en deux parties; on a saturé exactement une partie par le carbonate de potasse; puis, après avoir ajouté l'autre partie, on a concentré la liqueur. Par le refroidissement elle a laissé déposer de petits cristaux transparents, inaltérables à l'air. Ce corps est le diglycolate acide de potassium. Il est anhydre. Calciné dans un tube il noircit et répand l'odeur du sucre qui brûle. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^4H^5KO^5$$

qui se déduit des analyses suivantes :

0^{gr},4665 de matière, brûlés dans un courant d'oxygène, dans une nacelle de platine, ont donné 0,138 d'eau et 0,4305 d'acide carbonique, auxquels il faut ajouter 0,0538 qui sont restés en combinaison avec la potasse.

$0^{gr},367$ de matière ont donné 0,099 d'eau et 0,3355 d'acide carbonique auxquels il faut ajouter 0,0419 qui sont restés en combinaison avec la potasse.

$0^{gr},348$ de matière ont donné 0,1745 de sulfate de potasse.

En centièmes :

	Expériences.			
	I.	II.		Théorie.
Carbone........	28,31	28,04	Ꞓ^4....	27,91
Hydrogène.....	3,28	2,99	H^5.....	2,90
Potassium......	22,47	»	K	22,66
Oxygène........	»	»	Θ^5....	46,53
				100,00

Diglycolate d'argent. — La préparation de ce sel a déjà été indiquée. Il constitue une poudre grenue insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante. La lumière le colore, mais lentement. Voici les analyses qui établissent sa composition :

$0^{gr},6925$ de matière ont donné 0,090 d'eau et 0,341 d'acide carbonique.

$0^{gr},491$ du sel d'argent préparé par double décomposition avec l'acide diglycolique pur, neutralisé par l'ammoniaque, brûlés dans un courant d'oxygène dans une nacelle de platine, ont donné 0,303 d'argent, 0,055 d'eau et 0,2435 d'acide carbonique.

$0^{gr},364$ de matière ont donné 0,2265 d'argent.

$0^{gr},411$ de matière ont donné 0,2535 d'argent.

$0^{gr},364$ de matière ont donné 0,225 d'argent.

En centièmes :

	Expériences.					
	I.	II.	III.	IV.		Théorie.
Carbone...	13,41	13,52	»	»	Ꞓ^4..	13,79
Hydrogène..	1,44	1,24	»	»	H^4..	1,14
Argent.....	62,22	61,71	61,67	61,81	Ag^2.	62,09
Oxygène...	»	»	»	»	Θ^5..	22,98
						100,00

DIGLYCOLIMIDE (1). — L'isomérie de l'acide diglycolique et de l'acide malique m'a suggéré l'idée de préparer la diamide de l'acide diglycolique, qui devrait être isomérique avec l'asparagine

$$C^4H^4(AzH^4)^2O^5 - 2H^2O = C^4H^8Az^2O^3.$$

J'ai essayé de préparer cette diamide en chauffant le sel ammoniacal. Ce dernier a été obtenu en décomposant une solution bouillante de diglycolate de calcium par un excès de carbonate d'ammoniaque, filtrant et évaporant la liqueur à siccité. Le résidu s'est montré acide au tournesol. On l'a neutralisé par le carbonate d'ammoniaque, puis on a chauffé pendant quelque temps la matière séchée à 120 degrés. Elle a laissé dégager de l'ammoniaque. Lorsque le poids du résidu est devenu constant, on l'a soumis à l'analyse. Il était fortement acide et présentait la composition du diglycolate acide d'ammonium qui a été décrit par M. Heintz.

0gr,350 de matière ont donné 0,191 d'eau et 0,406 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone. . . .	31,63	C^4. . . .	31,78
Hydrogène. . .	6,06	H^9. . . .	5,96
Azote.	»	Az . . .	9,26
Oxygène. . . .	»	O^5. . . .	53,00
			100,00

13 grammes de ce sel ont été chauffés dans une petite

(1) Mes expériences sur ce corps étaient terminées, lorsque M. Heintz m'a communiqué un travail où il décrit lui-même ce corps. Je m'empresse de reconnaître cette circonstance, qui lui assure la priorité de la découverte.

cornue au bain d'huile. La matière a fondu, et lorsque la température s'est élevée à 250 degrés et au delà, il a distillé un liquide épais parfaitement incolore, qui s'est pris par le refroidissement en une masse cristalline. On a dissous cette masse dans l'alcool absolu bouillant et l'on a obtenu, par le refroidissement, de magnifiques aiguilles incolores, opaques, qui présentaient la composition de la diglycolimide.

$0^{gr},4705$ de matière ont donné 0,2055 d'eau et 0,725 d'acide carbonique.

$0^{gr},351$ de matière ont donné 35,75 centimètres cubes d'azote à 0 degré et sous la pression de $0^{m},7665$.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone....	42,02	C^4....	41,73
Hydrogène...	4,85	H^5....	4,34
Azote.......	12,16	Az....	12,17
Oxygène....	»	O^3....	41,78
			100,00

La diglycolimide se forme par l'élimination de 2 molécules d'eau des éléments du diglycolate acide d'ammonium

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^2O \\ C^2H^2O \\ AzH^4.H \end{matrix}\right\} O^3}_{\text{Diglycolate d'ammonium.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix} C^2H^2O \\ C^2H^2O \end{matrix}\right\} O\right]'' \\ H \end{matrix}\right\} Az}_{\text{Diglycolimide.}} + 2H^2O$$

Elle exige pour se dissoudre environ cinquante-sept fois son poids d'eau à 14 degrés. Elle est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante. Elle se dissout aussi dans l'alcool. Elle fond à 142 degrés.

Indépendamment de l'acide diglycolique, il se forme, dans la réaction de l'acide nitrique sur l'alcool diéthylé-

nique, de l'acide oxalique et de l'acide glycolique (1). Ce dernier acide reste en combinaison avec la chaux dans l'eau mère du diglycolate de calcium. Je l'ai obtenu en concentrant cette eau mère et je l'ai purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau.

0gr,322 de ce sel, séché à 100 degrés, ont donné 0,213 de sulfate de chaux.

Le sel analysé renfermait donc 20,71 de calcium.

La formule

$$\text{C}^2\text{H}^3\text{Ca}\text{O}^3$$

en exige 21,05 pour 100.

Acide diglycoléthylénique. — Je nomme ainsi un produit d'oxydation de l'alcool triéthylénique.

Pour l'obtenir on traite cet alcool par l'acide nitrique, en conduisant l'opération comme je l'ai indiqué pour la préparation de l'acide diglycolique.

Après avoir évaporé une première fois à siccité, au bain-marie, on reprend le résidu sirupeux par une nouvelle quantité d'acide nitrique et on évapore de nouveau au bain-marie. Le résidu se prend en une masse de cristaux. On le dissout dans beaucoup d'eau, on neutralise par la chaux, on porte à l'ébullition et on filtre. Par l'évaporation et le refroidissement de la liqueur filtrée, on obtient d'abord une certaine quantité de cristaux durs de diglycolate de chaux (2).

En concentrant les eaux mères séparées de ce sel et en laissant refroidir, on voit toute la liqueur se prendre en une masse d'aiguilles très-fines, entrelacées les unes dans les autres, et qui offrent l'aspect de l'amiante. On exprime ces cris-

---

(1) Il est à remarquer que ces acides peuvent provenir, en partie du moins, du glycol, qui est souvent mélangé en petite quantité à l'alcool diéthylénique.

(2) Cet acide est sans doute le produit d'oxydation d'une petite quantité d'alcool diéthylénique que renfermait l'alcool triéthylénique.

taux et on les purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante. Ils constituent le *diglycoléthylénate de calcium*. Ce sel renferme de l'eau de cristallisation. Il en perd 21,7 pour 100 par la dessiccation à 100 degrés, et lorsqu'on le chauffe vers 180 degrés il en perd davantage.

0gr,356 du sel sec, brûlés avec le chromate de plomb, ont donné 0,098 d'eau et 0,432 d'acide carbonique. L'eau a été perdue.

0gr,354 du même sel ont donné 0,128 d'eau et 0,430 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.			
	I.	II.		Théorie.
Carbone.........	33,09	33,12	C^6....	33,33
Hydrogène.......	»	4,01	H^8....	3,70
Calcium.........	»	»	Ca....	18,52
Oxygène.........	»	»	O^6....	44,45
				100,00

Ces analyses s'accordent avec la formule

$$C^6H^8CaO^6 \ (1),$$

mais d'autres analyses que j'ai faites de ce sel ont donné des résultats différents, de telle sorte que la composition de l'acide qu'il renferme pourrait être l'objet de quelques doutes, si toute incertitude n'était pas levée par l'analyse des sels que je vais décrire.

Diglycoléthylénate d'argent. — On l'a obtenu en précipitant la solution du sel précédent par le nitrate d'argent. Il constitue une poudre cristalline blanche dont la composition est exprimée par la formule

$$C^6H^8Ag^2O^6,$$

(1) Ca = 40.

comme le démontrent les analyses suivantes :

0gr,4297 de matière, brûlés dans un courant d'oxygène, dans une nacelle de platine, ont donné 0,2325 d'argent, 0,093 d'eau et 0,297 d'acide carbonique.

0gr,4375 de matière, séchés à 120 degrés, ont donné 0,242 d'argent et 0,288 d'acide carbonique.

0gr,5355 de matière ont donné 0,293 d'argent, 0,1065 d'eau et 0,353 d'acide carbonique.

0gr,220 de matière ont donné 0,120 d'argent.

0gr,3105 de matière ont donné 0,169 d'argent.

En centièmes :

	Expériences.				
	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone. .	18,80	17,95	17,97	»	»
Hydrogène.	2,40	»	2,20	»	»
Argent. . . .	54,10	55,31	54,71	54,54	54,42
Oxygène. . .	»	»	»	»	»

	Théorie.
C^6.	18,37
H^8.	2,04
Ag^2.	55,01
O^6.	24,58
	100,00

Le premier échantillon soumis à l'analyse renfermait sans doute quelques impuretés. Pour les autres, l'accord entre l'expérience et le calcul est satisfaisant.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz sulfhydrique à travers une solution de diglycoléthylénate d'argent, on isole l'acide diglycoléthylénique. La liqueur filtrée laisse, après l'évaporation, un sirop très-acide qui, abandonné longtemps dans le vide sec, finit par se prendre en une masse cristalline.

D'après les analyses précédentes, l'acide diglycoléthylé-

nique offre une composition représentée par la formule

$$C^6H^{10}O^6.$$

Il dérive de l'alcool triéthylénique par la substitution de O à H^2 dans deux radicaux éthylène

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}(C^2H^4)''\\(C^2H^4)''\\(C^2H^4)''\\H^2\end{array}\right\}O^4}_{\text{Alcool triéthylénique.}} + O^4 = \underbrace{\left.\begin{array}{r}(C^2H^4)''\\(C^2H^2O)''\\(C^2H^2O)''\\H^2\end{array}\right\}O^4}_{\text{Acide diglycoléthylénique.}} + 2H^2O$$

Le nom et la formule rationnelle que nous attribuons à cet acide indiquent ce fait, que des trois radicaux éthylène de l'alcool triéthylénique, deux ont été atteints par l'oxygène et transformés en radicaux glycolyle C^2H^2O.

Une oxydation plus énergique et plus avancée atteindrait sans doute le troisième groupe éthylène, et il pourrait résulter de cette oxydation un acide triglycolique

$$\left.\begin{array}{r}C^2H^2O\\C^2H^2O\\C^2H^2O\\H^2\end{array}\right\}O^4$$

isomérique avec l'acide citrique. La difficulté de se procurer des quantités suffisantes de matière première m'a empêché jusqu'ici de tenter cette oxydation.

Diglycoléthylénate acide de potassium. — La formule que j'attribue à l'acide diglycoléthylénique est confirmée par l'analyse d'un sel de potassium acide.

Ce sel a été préparé en partageant une solution de l'acide en deux parties, saturant exactement une partie par le carbonate de potasse et concentrant la solution après y avoir ajouté l'autre partie. Par le refroidissement il se sépare un sel acide, formé par de petits cristaux lamelleux assez solubles dans l'eau et possédant une réaction très-acide.

$0^{gr},261$ se sont réduits, par la dessiccation à 120 degrés, à 0,236, lesquels brûlés avec le chromate de plomb ont donné 0,088 d'eau et 0,2915 d'acide carbonique.

$0^{gr},203$ du sel sec ont donné 0,083 de sulfate de potasse.

En centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone....	33,68	C^6....	33,36
Hydrogène...	4,13	H^8....	4,16
Potassium...	18,35	K.....	18,09
Oxygène....	»	O^6....	44,39
			100,00

SUR L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE,

Considéré comme un lien entre la Chimie organique et la Chimie minérale ;

PAR M. AD. WURTZ.

Leçon faite devant la Société Chimique de Londres, le 5 juin 1862.

En 1795, quatre chimistes hollandais, Deiman, Troostwyk, Bondt et Lauwerenburgh, ont fait pour la première fois cette expérience remarquable qui consiste à mettre en contact volumes égaux de chlore et de gaz oléfiant et qui donne naissance à un liquide connu, encore aujourd'hui, sous le nom de *liqueur des Hollandais*. Ce composé est un chlorure organique, le dichlorure du radical diatomique gaz oléfiant ou éthylène, et sa constitution ou plutôt son mode de formation et la plupart de ses propriétés chimiques peuvent être représentés par la formule

$$(C^2H^4)''Cl^2.$$

L'oxyde d'éthylène est l'oxyde correspondant à ce chlorure $(C^2H^4)''O$.

On ne peut point le former directement par l'action de l'oxygène sur l'éthylène (1). Mais on l'obtient comme un dérivé du glycol, dont l'oxyde d'éthylène constitue l'anhydride ou l'éther.

Je veux rappeler ici les réactions qui donnent naissance au glycol, car elles présentent une particularité sur laquelle je dois insister d'une manière spéciale. Je l'ai obtenu en traitant par la potasse ou par la baryte le glycol diacétique, produit qui se forme par l'action du bromure ou de l'iodure d'éthylène sur l'acétate d'argent

$$(\mathrm{C^2H^4})''\mathrm{I^2} + \left[\begin{matrix} \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^3O} \\ \mathrm{Ag}\end{matrix}\right\} \mathrm{O} \\ \left.\begin{matrix}\mathrm{Ag} \\ \mathrm{C^2H^3O}\end{matrix}\right\} \mathrm{O}\end{matrix}\right] = 2\,\mathrm{AgI} + \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^3O} \\ (\mathrm{C^2H^4})'' \\ \mathrm{C^2H^3O}\end{matrix}\right\} \mathrm{O^2}.$$

On voit clairement que les 2 atomes d'argent étant enlevés, l'éthylène s'y substitue, rivant ainsi l'un à l'autre les restes des 2 molécules d'acétate, de manière à former du glycol diacétique. Telle est, en effet, une des propriétés les plus remarquables des radicaux polyatomiques qui, empiétant partiellement sur plusieurs molécules appartenant à un type simple, peuvent réunir ces molécules de manière à former un composé appartenant à un type plus compliqué.

C'est ainsi que le glycol lui-même peut être envisagé comme résultant de la substitution de l'éthylène à 2 atomes d'hydrogène dans 2 molécules d'eau, rivées, de cette façon, l'une à l'autre :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{H} \\ \mathrm{H^2} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\} \mathrm{O^2} \qquad \left.\begin{matrix}\mathrm{H} \\ (\mathrm{C^2H^4})'' \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\} \mathrm{O^2}$$

(1) J'ai essayé sans succès de combiner directement l'oxygène avec l'éthylène, en chauffant un mélange des deux gaz en proportions convenables dans un ballon scellé en présence de l'acide acétique. J'espérais former de l'acétate d'oxyde d'éthylène ou glycol acétique.

Je dois rappeler ici que M. Williamson a émis le premier l'idée générale que je viens d'énoncer, en envisageant l'acide sulfurique comme dérivé de 2 molécules d'eau dans lesquelles 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par le radical diatomique sulfuryle

$$\left.\begin{matrix} H \\ H^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 \qquad \left.\begin{matrix} H \\ SO^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$$

Mais je crois pouvoir ajouter que mes recherches sur les glycols ont donné une représentation saisissante et comme une démonstration expérimentale de cette idée, et ont introduit en chimie organique la notion des radicaux polyatomiques.

On ne parvient pas à déshydrater le glycol directement, de manière à le transformer en oxyde d'éthylène. Cette transformation s'effectue indirectement en faisant agir d'abord sur le glycol de l'acide chlorhydrique qui chasse de l'eau et forme du glycol chlorhydrique, et en faisant agir ensuite sur ce dernier corps la potasse caustique

$$C^2H^4O,H^2O + HCl = C^2H^4O,HCl + H^2O,$$
$$C^2H^4O,HCl + KHO = C^2H^4O + H^2O + KCl.$$

J'ajoute de la potasse caustique à ce glycol chlorhydrique ou chlorhydrate d'oxyde d'éthylène, et je vois à l'instant se produire un précipité de chlorure de potassium et un dégagement tumultueux d'un gaz. Dirigé dans un récipient refroidi, ce gaz se condense en un liquide léger, transparent, mobile, qui constitue l'oxyde d'éthylène.

L'oxyde d'éthylène est une combinaison très-plastique, qui est capable de s'unir directement à une foule de corps : à l'hydrogène pour former l'alcool, à l'oxygène pour former l'acide glycolique, au brome pour former des cristaux rouges qui constituent un bromure de la formule

$$2\,C^2H^4O,Br^2,$$

à l'eau pour former du glycol et des alcools polyéthyléniques, aux acides pour former les éthers du glycol et des éthers polyéthyléniques, enfin à l'ammoniaque pour former des bases oxygénées.

Par l'ensemble de ses propriétés il se montre analogue à certains oxydes de la chimie minérale. Faire ressortir cette analogie par la comparaison de la constitution et des réactions, tel est le but de la présente leçon.

Et d'abord on peut démontrer par une expérience très-frappante les propriétés basiques de l'oxyde d'éthylène.

Voici un ballon dans lequel on a introduit une solution concentrée de chlorure de magnésium et puis de l'oxyde d'éthylène, et qu'on a ensuite abandonné à lui-même du jour au lendemain après l'avoir scellé à la lampe.

Il s'y est formé un abondant dépôt d'hydrate de magnésie, et du glycol chlorhydrique (chlorhydrate d'oxyde d'éthylène) est resté en dissolution dans l'eau. Ainsi l'oxyde d'éthylène a déplacé la magnésie, il déplace de même l'alumine, l'oxyde ferrique, l'oxyde cuivrique.

Il se comporte donc comme un oxyde et nous l'envisageons comme un oxyde. Nous représentons sa composition par la formule

$$(\text{C}^2\text{H}^4)''\text{O}$$

dans laquelle l'éthylène joue le rôle d'un radical diatomique. Existe-t-il parmi les métaux des radicaux de cette nature? Existe-t-il des oxydes que nous puissions comparer par leur constitution à l'oxyde d'éthylène? Telle est la question qui se présente d'abord à notre examen.

Nous comparerons à l'oxyde d'éthylène les oxydes de baryum, de strontium, de calcium, de magnésium, de manganosum, de ferrosum, de zinc, de cuivre, de mercure, de plomb, et ces oxydes nous les représenterons par les formules suivantes :

$$\text{Ba}''\text{O},\ \text{Sr}''\text{O},\ \text{Ca}''\text{O},\ \text{Mg}''\text{O},\ \text{Mn}''\text{O},\ \text{Fe}''\text{O},\ \text{Zn}''\text{O},$$
$$\text{Cu}''\text{O},\ \text{Hg}''\text{O},\ \text{Pb}''\text{O}.$$

Dans ces formules les métaux sont considérés comme diatomiques et comme possédant un poids atomique double de celui qu'on leur attribue généralement. Ils deviennent ainsi analogues à l'éthylène, en ce qui concerne leur capacité de combinaison ou leur atomicité. Mais est-on autorisé à doubler les poids atomiques dont il s'agit? Nous essayerons de faire voir qu'il en est ainsi, d'abord en nous appuyant sur quelques preuves physiques, et ensuite en présentant dans le cours de cette exposition un certain nombre d'arguments tirés de la chimie elle-même en faveur de l'opinion que nous adoptons. Il convient d'ajouter que M. Odling a introduit dans la science la notion de métaux polyatomiques et que M. Cannizzaro a eu le premier l'idée d'envisager les métaux des oxydes précédents comme diatomiques.

Faisons remarquer d'abord que les poids atomiques dont il s'agit sont ceux de Berzélius. On en jugera en jetant les yeux sur le tableau suivant :

NOMS des éléments.	POIDS ATOMIQUES DE BERZÉLIUS		POIDS atomiques de Gerhardt.	NOUVEAUX poids atomiques.
	rapportés à 100 d'oxygène.	rapportés à 1 d'hydrogène.		
Hydrogène..........	6,25	1	1	1
Oxygène............	100	16	16	16
Soufre.............	201,16	32,2	32	32
Chlore.............	221,3	35,5	35,5	35,5
Brome..............	499,8	79,8	80	80
Iode...............	792,99	126,8	127	127
Azote..............	88,5	14,1	14	14
Phosphore..........	196	31,5	31	31
Arsenic............	469,4	75,1	75	75
Carbone............	75,12	12	12	12
Silicium...........	277,7	44,4 { dont les $\frac{2}{3} = 28$	"	28
Étain..............	735,29	117,6	58,75	118
Baryum.............	855,29	136,8	68,5	137
Strontium..........	545,9	87,3	43,8	87,6
Calcium............	251,65	40,2	20	40
Magnésium..........	158,14	25	12,5	25
Manganèse..........	344,6	55,1	27,8	55,6
Fer................	350,5	56,1	28	56
Zinc...............	406,59	65	32,75	65,5
Cadmium............	696,77	111,4	55,7	111,5
Cuivre.............	395,6	63,3	31,75	63,5
Plomb..............	1294,6	207	103,5	207
Mercure............	1251,29	200,2	100	200
Argent.............	1351,6	215,6	180	108
Potassium..........	489,9	78,3	39	39
Sodium.............	290,9	46,5	23	23
Lithium............	81,66	13	6,5	6,5

On voit que les poids atomiques de Berzélius inscrits dans la troisième colonne, pour un grand nombre de métaux, sont doubles des poids atomiques qu'admettait Gerhardt pour ces mêmes métaux. Ce sont ces poids atomiques doubles qui sont représentés par les symboles barrés des formules

données précédemment pour les oxydes métalliques, lesquelles sont les mêmes en définitive que les anciennes formules de Berzélius (1), car les barres, qui ne sont point superflues dans ce moment de confusion, ne sont que provisoires et devront disparaître par la suite.

Ces poids atomiques doubles conviennent aux métaux diatomiques dont il s'agit, mais non pas à l'argent, au potassium, au sodium, au lithium, qui sont monoatomiques et comparables à l'hydrogène.

On voit donc qu'en ce qui concerne les éléments inscrits dans le tableau précédent, nous adoptons les poids atomiques de Berzélius, à la réserve des quatre derniers métaux qui conservent les poids atomiques simples qu'avait adoptés Gerhardt.

Le nouveau système de poids atomiques s'accorde mieux que tous les autres avec les données physiques qui servent de contrôle à la détermination des poids relatifs des atomes.

Les nombres inscrits dans la dernière colonne se confondent avec ceux que M. Regnault a nommés *équivalents thermiques*. Ce savant a fait remarquer que la loi de Dulong et Petit, d'après laquelle les chaleurs spécifiques sont en raison inverse des *équivalents*, ne souffre qu'un petit nombre d'exceptions, et que ces exceptions disparaissent si l'on admet pour l'hydrogène, l'azote, le chlore, le brome, l'iode, le phosphore, l'arsenic, le potassium, le sodium et l'argent des équivalents moitié moins grands que ceux qu'on admet généralement (2), c'est-à-dire si, conservant les équivalents de tous les autres corps, on admet pour ceux des corps précédemment indiqués les nombres $\frac{1}{2}$, $\frac{14}{2}$, $\frac{35,5}{2}$,

(1) Berzélius écrivait BaO, BaS, $BaO.H^2O$, $BaCl^2$, $BaSO^4$, etc. Nous revenons à ces formules, mais nous écrivons toujours avec Gerhardt K^2O, K^2S, KHO, KCl, K^2SO^4, etc.

(2) *Premiers Éléments de Chimie*, 1850, p. 544.

$\frac{80}{2}, \ldots, \frac{39}{2}, \frac{23}{2}, \frac{108}{8}$. Il est facile de se convaincre que ce système d'équivalents ou plutôt de poids atomiques se confond avec ceux que nous avons inscrits dans la dernière colonne du tableau précédent.

D'après les expériences de M. Regnault, les chaleurs spécifiques du carbone, du silicium et du bore font exception à la loi de Dulong et Petit, mais on peut attribuer cette exception à une constitution moléculaire particulière, qui serait en rapport avec les états allotropiques de ces éléments (1).

En second lieu, le nouveau système de poids atomiques est en harmonie avec la loi de l'isomorphisme qui veut que les corps isomorphes soient représentés par des formules analogues. Ainsi le sulfure cuivreux, qui est isomorphe avec le sulfure d'argent Ag^2S, reçoit la formule

$$\text{Ꞓ}u^2S,$$

---

(1) *Voir*, à cet égard, les remarques importantes de M. Brodie sur le poids atomique du *graphite* (*Philosophical Transactions*, p. 249; 1859).

(2) Un grand nombre de sels renferment une quantité d'eau de cristallisation telle, qu'on est obligé, en adoptant la notation de Gerhardt, de la représenter par un nombre fractionnaire de molécules ($H^2O = 18$). Si l'on double les poids atomiques d'un certain nombre de métaux, cet inconvénient disparaît pour beaucoup de composés. On en jugera par les exemples suivants :

NOTATION DE GERHARDT.	NOUVELLE NOTATION.
$NiCl + 4\frac{1}{2} H^2O$	$Ni''Cl^2 + 9H^2\Theta$
$\left.\begin{matrix}Cu\\ AzO^2\end{matrix}\right\} O + 1\frac{1}{2} H^2O$	$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}u''\\ 2(Az\Theta^2)\end{matrix}\right\} \Theta^2 + 3H^2\Theta$
$\left.\begin{matrix}Pb\\ C^2H^3O\end{matrix}\right\} O + 1\frac{1}{2} H^2O$	$\left.\begin{matrix}Pb''\\ 2(\text{Ꞓ}^2H^3\Theta)\end{matrix}\right\} \Theta^2 + 3H^2\Theta$
$\left.\begin{matrix}Pb\\ ClO^3\end{matrix}\right\} O + 1\frac{1}{2} H^2O$ (Roscoe)	$\left.\begin{matrix}Pb''\\ 2(Cl\Theta^3)\end{matrix}\right\} \Theta^2 + 3H^2\Theta$

tandis que Gerhardt lui attribuait la formule

$$Cu^4S.$$

Les sulfates d'argent et de soude sont représentés par des formules analogues

$$SAg^2\Theta^4 \quad \text{et} \quad SNa^2\Theta^4.$$

Les sulfates isomorphes de la série magnésienne reçoivent la formule

$$SR''\Theta^4 + 7H^2\Theta.$$

La composition des sulfates doubles de la même série est représentée par la formule

$$SR''\Theta^4 + SR^2\Theta^4 + 6H^2\Theta.$$

Enfin le système de poids atomiques que nous adoptons est en harmonie avec les densités de vapeur d'un nombre très-considérable de corps. Les exceptions que l'on constate à cet égard sont relatives aux densités de vapeur de quelques corps simples. Ainsi les densités de vapeur du phosphore, de l'arsenic, du mercure, du zinc, du cadmium (1) n'indiquent pas, pour ces éléments, des poids atomiques

---

(1) On obtient les poids atomiques des corps simples (qui correspondent à 1 volume) en multipliant leurs densités de vapeur par $14,44 = \frac{0,0693}{1}$; on obtient les poids moléculaires (qui correspondent à 2 volumes) en multipliant les densités de vapeurs par $28,88 = \frac{0,0693}{2}$. Or, lorsqu'on multiplie par 28,88 les densités de vapeur du mercure 6,976, du cadmium 3,94, on trouve les nombres 201,4 — 113,7 et on peut exprimer l'anomalie que présentent ces métaux en disant que leurs poids moléculaires, tels qu'on les déduit de leur densité de vapeur, représentent en réalité leurs poids atomiques (200 = Hg) (111,5 = Cd).

D'un autre côté, lorsqu'on multiplie les densités de vapeur du phosphore 4,42 et de l'arsenic 10,6 par 14,44, on obtient les nombres 63,8 à 153, et l'on peut exprimer l'anomalie que présentent ces corps en disant que leurs poids atomiques, tels qu'on les déduit de leurs densités de vapeur, expriment en réalité leurs poids moléculaires (Ph Ph = 63) (As As = 150).

que d'autres considérations conduisent à adopter. Mais il est permis d'envisager ces cas comme exceptionnels, si l'on se rappelle que les poids atomiques d'un grand nombre de composés dans lesquels entrent *ces mêmes éléments* s'accordent avec les poids atomiques dont il s'agit. Nous en citerons quelques exemples en nous bornant aux métaux diatomiques et aux métaux tétratomiques.

	DENSITÉ de vapeur.	POIDS moléculaire déduit des densités de vapeurs.	POIDS moléculaire.	FORMULES.
Chlorure de silicium.	5,939	171	170	$SiCl^4$
Chlorure de zirconium.	8,21	237	"	$ZrCl^4$
Chlorure de titane....	6,836	197	190,2	$TiCl^4$
Chlorure stannique...	9,2	265	260	$SnCl^4$
Stannéthyle.	8,021	232	234	$Sn(C^2H^5)^4$
Zinc-éthyle.........	4,259	123	124	$Zn(C^2H^5)^2$
Chlorure mercurique.	9,42	271	271	$HgCl^2$
Bromure mercurique.	12,16	351	360	$HgBr^2$

Si donc, adoptant pour les métaux dont il s'agit des poids atomiques doubles de ceux qu'on leur attribue généralement, nous les envisageons comme diatomiques, il nous sera permis de comparer l'oxyde d'éthylène aux oxydes de ces métaux. Ainsi cet oxyde organique devient l'analogue de la baryte, comme l'oxyde d'éthyle est l'analogue de l'oxyde d'argent, comme l'oxyde de glycéryle est l'analogue de l'oxyde d'antimoine.

$$\left.\begin{matrix}Ag'\\Ag'\end{matrix}\right\}O \qquad Ba''O \qquad \left.\begin{matrix}Sb'''\\Sb'''\end{matrix}\right\}O^3$$

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)'\\(C^2H^5)'\end{matrix}\right\}O \qquad (C^2H^4)''O \qquad \left.\begin{matrix}(C^3H^5)'''\\(C^3H^5)'''\end{matrix}\right\}O^3$$

I. On sait que la baryte est capable d'absorber l'oxygène pour se transformer en un degré d'oxydation supérieur, le bioxyde de baryum. L'oxyde d'éthylène jouit de la même propriété, quoique la réaction s'accomplisse dans des conditions différentes et que le produit, au lieu d'être neutre, comme le bioxyde de baryum, possède les propriétés d'un acide. Lorsqu'on met une solution aqueuse d'oxyde d'éthylène en contact avec du noir de platine, la liqueur devient rapidement acide par suite de la formation d'acide glycolique, qui constitue le produit d'oxydation directe de l'oxyde d'éthylène. Il est permis d'envisager l'acide glyoxylique de M. Debus ($C^2H^2O^3 + H^2O$) comme un degré d'oxydation plus avancé des mêmes produits, de telle sorte qu'on peut construire la série suivante :

C^2H^4	éthylène,
C^2H^4O	oxyde d'éthylène,
$C^2H^4O^3$	acide glycolique,
$C^2H^4O^4$	acide glyoxylique.

On connaît en chimie organique d'autres séries du même genre, et ces séries, faisons-le remarquer, ont leurs analogues en chimie minérale.

Laurent a établi la série suivante (1) :

ClH	acide chlorhydrique,
$ClHO$	acide hypochloreux,
$ClHO^2$	acide chloreux,
$ClHO^3$	acide chlorique,
$ClHO^4$	acide perchlorique.

et M. Odling développant cette pensée en a donné d'autres du même genre dans le livre remarquable qu'il vient de publier. Nous citerons la suivante, analogue, comme on voit,

(1) *Méthode de Chimie.*

à la série organique dont l'éthylène est le premier terme,

PH^3	hydrogène phosphoré,
$PH^3\Theta^2$	acide hypophosphoreux,
$PH^3\Theta^3$	acide phosphoreux,
$PH^3\Theta^4$	acide phosphorique.

II. La baryte caustique, à laquelle nous avons comparé l'oxyde d'éthylène, se combine directement avec l'eau pour former l'hydrate de baryte. De même l'oxyde d'éthylène est capable de fixer de l'eau pour former de l'hydrate d'oxyde d'éthylène qui est le glycol. Entre les hydrates de la chimie organique et les oxydes hydratés de la chimie minérale, il nous est permis d'établir le parallèle suivant :

$\left.\begin{matrix}K'\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}Ba''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$	$\left.\begin{matrix}Sb'''\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$	$\left.\begin{matrix}\overset{VI}{Fe^2}\\H^6\end{matrix}\right\}\Theta^6$
Potasse.	Baryte.	Hydrate antimonique.	Hydrate ferrique.
$\left.\begin{matrix}(\mathrm{C}^2H^5)'\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}(\mathrm{C}^2H^4)''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$	$\left.\begin{matrix}(\mathrm{C}^3H^5)'''\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$	$\left.\begin{matrix}(\mathrm{C}^6H^8)^{VI}\\H^6\end{matrix}\right\}\Theta^6$
Alcool.	Hydrate d'oxyde d'éthylène (glycol).	Glycérine.	Hydrate hexylique [Mannite] (1).

Mais l'oxyde d'éthylène présente cette particularité remarquable, que non-seulement *une* molécule de ce corps se combine avec une molécule d'eau, mais que *deux, trois,* etc., molécules d'oxyde d'éthylène peuvent se combiner avec une seule molécule d'eau pour former des hydrates appartenant à des types de plus en plus compliqués. Ces hydrates constituent les alcools polyéthyléniques, dont le premier, l'alcool diéthylénique, a été découvert par M. Lourenço. On peut les envisager comme résultant de la déshy-

(1) Wanklyn et Erlenmeyer.

dratation partielle d'un nombre croissant de molécules de glycol.

$$2\left[\begin{matrix}C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2\Big] - H^2\Theta = \left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^3$$

Glycol. Alcool diéthylénique.

$$3\left[\begin{matrix}C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2\Big] - 2H^2\Theta = \left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\\C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^4$$

Alcool triéthylénique.

$$4\left[\begin{matrix}C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2\Big] - 3H^2\Theta = \left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\\C^2H^4\\C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^5$$

Alcool tétréthylénique, etc.

Nous constatons ici une nouvelle propriété de l'éthylène. Ce corps possède la faculté de s'accumuler dans les combinaisons, de manière à former des composés à radicaux multiples et appartenant à des types de plus en plus compliqués. D'autres radicaux organiques partagent la même propriété. Nous l'avons retrouvée, M. Friedel et moi, sur le lactyle qui s'accumule dans les composés polylactiques. M. Lourenço l'a constatée avec le glycéryle capable d'engendrer des combinaisons polyglycériques. C'est donc une propriété générale des radicaux polyatomiques, et cette propriété doit se retrouver non-seulement dans certains groupes minéraux, mais encore dans les éléments de la chimie minérale qui sont les représentants de ces radicaux.

Parmi les groupes minéraux qui sont doués de cette propriété, nous citerons le sulfuryle, le chromyle, le phosphoryle, dont on peut admettre l'existence dans les com-

posés suivants :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(S\Theta^2)''\\(S\Theta^2)''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^3}_{\text{Acide sulfurique de Nordhausen.}}\qquad\underbrace{\left.\begin{matrix}(Cr\Theta^2)''\\(Cr\Theta^2)''\\K^2\end{matrix}\right\}\Theta^3}_{\text{Bichromate de potasse.}}\qquad\underbrace{\left.\begin{matrix}(P\Theta)'''\\(P\Theta)'''\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^5}_{\text{Acide pyrophosphorique.}}$$

Parmi les corps simples fonctionnant comme radicaux polyatomiques, nous ne considérons ici que l'étain et le silicium, tétratomiques tous deux et capables de former des combinaisons polystanniques et polysiliciques. L'hydrate stannique, sur lequel M. Graham vient d'appeler l'attention dans ses remarquables recherches sur la dialyse, renferme

$$\left.\begin{matrix}Sn^{\text{IV}}\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^4$$

et forme, en perdant $H^2\Theta$, un hydrate ou plutôt un premier anhydride

$$\left.\begin{matrix}Sn^{\text{IV}}\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^3$$

qui est l'acide stannique, desséché dans le vide et analysé par M. Fremy. Il forme des stannates

$$\left.\begin{matrix}Sn^{\text{IV}}\\R'^2\end{matrix}\right\}\Theta^3$$

D'après M. Fremy, l'hydrate métastannique renferme, dans sa molécule, 5 atomes d'étain, et sa composition serait par conséquent représentée par la formule

$$\left.\begin{matrix}5\,Sn^{\text{IV}}\\H^{20}\end{matrix}\right\}\Theta^{20}$$

A 100 degrés, il perd la moitié de son eau et se convertit en un hydrate

$$\left.\begin{matrix}5\,Sn^{\text{IV}}\\H^{10}\end{matrix}\right\}\Theta^{15}$$

Les métastannates ont pour formule

$$\left.\begin{matrix}5\,\mathrm{Sn}^{\mathrm{VI}}\\ \mathrm{H}^{8}\,\mathrm{R}'^{2}\end{matrix}\right\}\Theta^{15}$$

On voit donc que dans l'hydrate métastannique et dans les métastannates les atomes de l'étain sont accumulés dans une seule et même molécule.

Il en est de même pour le silicium dans divers hydrates siliciques et dans une foule de silicates. On en jugera en jetant les yeux sur le tableau suivant dont les formules placées dans une même ligne horizontale offrent des exemples de condensation croissante, tandis que celles qui sont placées dans une même colonne verticale représentent les hydrates successivement formés par la perte croissante de molécules d'eau.

$\left.\begin{matrix}\mathrm{Si}^{\mathrm{IV}}\\ \mathrm{H}^{4}\end{matrix}\right\}\Theta^{4}$	$\left.\begin{matrix}\mathrm{Si}\\ \mathrm{Si}\\ \mathrm{H}^{8}\end{matrix}\right\}\Theta^{8}$	$\left.\begin{matrix}\mathrm{Si}\\ \mathrm{Si}\\ \mathrm{Si}\\ \mathrm{H}^{12}\end{matrix}\right\}\Theta^{12}$	$\left.\begin{matrix}\mathrm{Si}^{4}\\ \mathrm{H}^{16}\end{matrix}\right\}\Theta^{16}$	»	$\left.\begin{matrix}\mathrm{Si}^{6}\\ \mathrm{H}^{24}\end{matrix}\right\}\Theta^{24}$ (1)
$\left.\begin{matrix}\mathrm{Si}^{\mathrm{IV}}\\ \mathrm{H}^{2}\end{matrix}\right\}\Theta^{3}$	$\left.\begin{matrix}\mathrm{Si}^{2}\\ \mathrm{H}^{6}\end{matrix}\right\}\Theta^{7}$	$\left.\begin{matrix}\mathrm{Si}^{3}\\ \mathrm{H}^{10}\end{matrix}\right\}\Theta^{11}$	$\left.\begin{matrix}\mathrm{Si}^{4}\\ \mathrm{H}^{14}\end{matrix}\right\}\Theta^{15}$	»	»
	$\left.\begin{matrix}\mathrm{Si}^{2}\\ \mathrm{H}^{4}\end{matrix}\right\}\Theta^{6}$	$\left.\begin{matrix}\mathrm{Si}^{3}\\ \mathrm{H}^{8}\end{matrix}\right\}\Theta^{10}$	$\left.\begin{matrix}\mathrm{Si}^{4}\\ \mathrm{H}^{12}\end{matrix}\right\}\Theta^{14}$	»	»
	$\left.\begin{matrix}\mathrm{Si}^{2}\\ \mathrm{H}^{2}\end{matrix}\right\}\Theta^{5}$	$\left.\begin{matrix}\mathrm{Si}^{3}\\ \mathrm{H}^{6}\end{matrix}\right\}\Theta^{9}$	$\left.\begin{matrix}\mathrm{Si}^{4}\\ \mathrm{H}^{10}\end{matrix}\right\}\Theta^{13}$	»	»
		$\left.\begin{matrix}\mathrm{Si}^{3}\\ \mathrm{H}^{4}\end{matrix}\right\}\Theta^{8}$	$\left.\begin{matrix}\mathrm{Si}^{4}\\ \mathrm{H}^{8}\end{matrix}\right\}\Theta^{12}$	»	»
		$\left.\begin{matrix}\mathrm{Si}^{3}\\ \mathrm{H}^{2}\end{matrix}\right\}\Theta^{7}$	$\left.\begin{matrix}\mathrm{Si}^{4}\\ \mathrm{H}^{6}\end{matrix}\right\}\Theta^{11}$	»	$\left.\begin{matrix}\mathrm{Si}^{6}\\ \mathrm{H}^{8}\end{matrix}\right\}\Theta^{16}$

(1) L'hydrate silicique $\left.\begin{matrix}\mathrm{Si}\\ \mathrm{H}^{4}\end{matrix}\right\}\Theta^{4}$ est probablement le seul qui puisse exister dans la série $\left.\begin{matrix}\mathrm{Si}^{n}\\ \mathrm{H}^{4n}\end{matrix}\right\}\Theta^{4n}$.

$\left.\begin{matrix}Si\\(C^2H^5)^4\end{matrix}\right\}\Theta^4$ Éther silicique normal.	$\left.\begin{matrix}Si^2\\All^{VI}\\Ca''\end{matrix}\right\}\Theta^8$ Anorthite.	$\left.\begin{matrix}Si^3\\Mg^2\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^{10}$ Magnésite.	$\left.\begin{matrix}Si^4\\All^{VI}\\2R^1\end{matrix}\right\}\Theta^{12}$ Amphigène (leucite).	»	$\left.\begin{matrix}Si^6\\All^{VI}\\3Gl''\end{matrix}\right\}\Theta^{18}$ Émeraude.
$\left.\begin{matrix}Si\\2Mg\end{matrix}\right\}\Theta^4$ Olivine.	$\left.\begin{matrix}Si^2\\Ca''\\H^4\end{matrix}\right\}\Theta^7$ Okénite.	$\left.\begin{matrix}Si^3\\All^{VI}\\Ca''\end{matrix}\right\}\Theta^{10}$ (1) Labradorite.	$\left.\begin{matrix}Si^4\\All^{VI}\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^{12}$ Pyrophyllite.	»	$\left.\begin{matrix}Si^6\\All^{VI}\\K^2\end{matrix}\right\}\Theta^{16}$ Feldspath-orthose, etc.
$\left.\begin{matrix}Si\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}\Theta^3$ Silicate diéthylique.	»	»	»	»	»

On voit quelle variété de silicates cette théorie permet de concevoir et de prévoir, et que ce n'est pas sans raison que ces combinaisons ont été nommées *polysiliciques*. Leur constitution et les formules qui l'expriment ne sont pas toujours très-simples et ne sauraient l'être dans une foule de cas. Mais ce qui est simple et rationnel, c'est leur mode de génération qui repose sur le principe de l'accumulation des radicaux polyatomiques. Ce même principe préside aussi à la complication des molécules organiques. Il nous paraît susceptible de recevoir un grand nombre d'applications en chimie minérale et digne, à ce titre, d'attirer l'attention. Faisons remarquer aussi le rôle que joue, dans la formation de tous ces composés, la déshydratation successive que peuvent éprouver les hydrates dans lesquels entrent des radicaux polyatomiques.

III. L'oxyde d'éthylène se combine directement avec les acides pour former des sels qui sont les éthers éthyléniques ou les éthers du glycol. Ces réactions peuvent s'accomplir avec une grande énergie. Ainsi, lorsqu'on met l'oxyde d'é-

(1) $All = Al^4 = 54,8$.

thylène en contact avec l'acide sulfurique, la combinaison s'effectue avec un vif dégagement de chaleur accompagné d'un bruissement.

En opérant avec précaution et avec un acide étendu d'eau, on peut obtenir un liquide presque neutre et qui reste après l'évaporation à l'état sirupeux. La combinaison de l'oxyde d'éthylène avec l'acide acétique se fait de même à la température ordinaire, et suivant qu'une ou deux molécules entrent en réaction il se forme du glycol monoacétique ou du glycol diacétique.

$$C^2H^4O + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ (C^2H^3O) \\ H \end{matrix}\right\} O^2$$

$$C^2H^4O + 2\left[\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O\right] = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ 2(C^2H^3O) \end{matrix}\right\} O^2 + H^2O$$

Le glycol diacétique se forme directement lorsqu'on chauffe l'acide acétique anhydre avec l'oxyde d'éthylène

$$C^2H^4O + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ 2(C^2H^3O) \end{matrix}\right\} O^2$$

Ainsi l'oxyde d'éthylène se comporte dans ces circonstances comme un oxyde métallique, et nous pouvons le comparer, sous ce rapport, avec l'oxyde de cuivre ou l'oxyde de plomb. Lorsqu'une seule molécule d'acide acétique réagit sur l'oxyde de plomb PbO, il se forme de l'acétate de plomb bibasique, que nous pouvons comparer au monoacétate éthylénique

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ (C^2H^3O) \\ H \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Monoacétate éthylénique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} Pb'' \\ C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + H^2O}_{\text{Acétate de plomb, dit } \textit{bibasique}.}$$

Lorsque 2 molécules d'acide acétique réagissent sur

1 molécule d'oxyde de cuivre ou d'oxyde de plomb, il se forme des acétates neutres comparables au diacétate éthylénique

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}(\mathrm{C^2H^4})''\\ 2\,(\mathrm{C^2H^3O})\end{array}\right\}\mathrm{O^2}}_{\text{Diacétate éthylénique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r}\mathrm{Cu}''\\ 2\,(\mathrm{C^2H^3O})\end{array}\right\}\mathrm{O^2}+\mathrm{H^2O}}_{\text{Diacétate de cuivre, cristaux de Vénus.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r}\mathrm{Pb}''\\ 2\,(\mathrm{C^2H^3O})\end{array}\right\}\mathrm{O^2}}_{\text{Diacétate de plomb, cristaux de Saturne.}}$$

Mais l'analogie de toutes ces réactions est plus étroite encore, et de même que plusieurs molécules d'oxyde de cuivre ou d'oxyde de plomb peuvent s'unir à l'oxyde d'éthylène, de même aussi 2, 3, 4, etc., molécules d'oxyde d'éthylène peuvent se combiner avec l'acide acétique pour former des acétates polyéthyléniques. Il suffit de jeter les yeux sur les formules suivantes pour saisir l'analogie des sels basiques formés par certains oxydes minéraux avec les acétates polyéthyléniques.

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}(\mathrm{C^2H^4})''\\ (\mathrm{C^2H^4})''\\ 2(\mathrm{C^2H^3O})\end{array}\right\}\mathrm{O^3}}_{\text{Acétate diéthylique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r}\mathrm{Cu}''\\ \mathrm{Cu}''\\ 2\,(\mathrm{C^2H^3O})\end{array}\right\}\mathrm{O^3}+3\mathrm{H^2O}}_{\text{Acétate dicuivrique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r}\mathrm{Pb}''\\ \mathrm{Pb}''\\ \mathrm{AzO}\\ \mathrm{AzO^2}\end{array}\right\}\mathrm{O^3}}_{\text{Nitroso-nitrate diplombique (hyponitrate de plomb bibasique de M. Peligot).}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}3\,(\mathrm{C^2H^4})''\\ 2\,(\mathrm{C^2H^3O})\end{array}\right\}\mathrm{O^4}}_{\text{Acétate triéthylénique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r}3\,\mathrm{Cu}''\\ 2\,(\mathrm{C^2H^3O})\end{array}\right\}\mathrm{O^4}}_{\text{Acétate tricuivrique sec (chauffé à 160°).}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r}3\,\mathrm{Pb}''\\ 2\,(\mathrm{C^2H^3O})\end{array}\right\}\mathrm{O^4}+3\mathrm{H^2O}}_{\text{Acétate triplombique.}}$$

La raison d'être de ces sels basiques et la cause de leur formation résident dans la tendance que possèdent les radicaux polyatomiques simples ou composés de s'accumuler dans les combinaisons. On ne connaît pas de sels

basiques bien définis, formés par l'union d'acides monobasiques avec les oxydes de potassium, de sodium, de lithium et d'argent, et il est permis d'attribuer la faculté que possèdent d'autres oxydes, ceux de plomb et de cuivre en particulier, de former des sels basiques précisément à la nature polyatomique de leurs radicaux métalliques.

Mais voici des faits où cette polyatomicité se révèle encore plus clairement.

L'oxyde d'éthylène possède la propriété de s'unir à deux acides monobasiques différents. On connaît en effet des éthers éthyléniques à deux radicaux d'acides différents, éthers qui ont été obtenus par MM. Maxwell Simpson et Lourenço. De même il existe des sels métalliques qui résultent de la réaction de deux acides monobasiques différents sur un oxyde ou un hydrate diatomique. Ainsi nous comparerons le glycol acétobutyrique au nitro-acétate de strontiane

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2H^4)'' \\ H^2\end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Hydrate d'éthylène.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}Sr'' \\ H^2\end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Hydrate de strontium.}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^2H^4)'' \\ C^2H^3O \\ C^4H^7O\end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Acétobutyrate d'éthylène.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}Sr'' \\ C^2H^3O \\ AzO^2\end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Acétonitrate de strontium.}}$$

Dans ces composés, l'éthylène et le strontium diatomiques jouent exactement le même rôle que le radical diatomique de l'acide tartrique dans le sel de Seignette, et l'existence de l'acétonitrate de strontiane fournit, en faveur du poids atomique double de strontium, un argument de même valeur que celui que M. Liebig a tiré de l'existence du sel de Seignette, pour doubler la formule de l'acide tartrique.

IV. L'oxyde d'éthylène se combine directement avec l'acide chlorhydrique. Voici une éprouvette placée sur la

cuve à mercure et qui contient un certain volume d'oxyde d'éthylène à l'état gazeux; voici une autre éprouvette qui renferme le même volume de gaz chlorhydrique. Je mêle les deux gaz et je les vois disparaître à l'instant même, comme le gaz d'ammoniaque disparaît quand on le mêle avec le gaz chlorhydrique. Par la combinaison de ce gaz avec l'oxyde d'éthylène, il se forme du chlorhydrate d'oxyde d'éthylène ou glycol chlorhydrique

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}^2\mathrm{H}^4\\ \mathrm{H}^2\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}^2}_{\text{Glycol.}} \qquad \underbrace{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\text{Ȼ}^2\mathrm{H}^4\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}}_{\text{Glycol monochlorhydrique.}} \qquad \text{ou} \qquad \underbrace{\text{Ȼ}^2\mathrm{H}^4\text{Ɵ}.\mathrm{HCl}}_{\text{Chlorhydrate d'oxyde d'éthylène.}}$$

Existe-t-il en chimie minérale des combinaisons analogues au glycol monochlorhydrique? Je ne connais pas de monochlorhydrine métallique bien définie, mais M. Williamson a découvert, il y a quelques années, une monochlorhydrine sulfurique

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\text{S̶}\text{Ɵ}^2\\ \mathrm{H}^2\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}^2}_{\text{Acide sulfurique.}} \qquad \underbrace{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\text{S̶}\text{Ɵ}^2\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}}_{\text{Monochlorhydrine sulfurique.}}$$

Par contre il existe des fluorhydrines bien définies. Ce sont certains oxyfluorures ou fluorures d'oxyde. Ainsi Berzelius a analysé autrefois un oxyfluorure de cuivre bien cristallisé, dont il a exprimé la composition par la formule

$$\mathrm{CuFl,\ CuO,\ HO}$$

Si nous adoptons des poids atomiques doubles pour l'oxygène et le cuivre, cette formule devient

$$\underbrace{\text{Ȼ}\mathrm{u}''\text{Ɵ},\ \mathrm{HFl}}_{\text{Fluorhydrate d'oxyde de cuivre.}}$$

Il est facile de voir qu'il existe entre ce composé et l'hydrate cuivrique la même relation qu'entre le glycol monochlorhydrique et le glycol

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^4\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2}_{\text{Hydrate éthylénique.}} \qquad \underbrace{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^4\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\ (1)\\ Cl\end{matrix}}_{\text{Monochlorhydrique éthylénique.}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}Cu''\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2}_{\text{Hydrate cuivrique.}} \qquad \underbrace{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Cu\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\\ Fl\end{matrix}}_{\text{Monofluorhydrine cuivrique.}}$$

Il existe des chlorhydrines condensées qui correspondent aux alcools polyéthyléniques. Ainsi l'alcool diéthylénique peut former deux chlorhydrines dont la composition est représentée par la formule suivante :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^4\\ C^2H^4\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^3}_{\text{Alcool diéthylénique.}} \qquad \underbrace{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^4\\ C^2H^4\\ H\end{matrix}\right\}\Theta^2\\ Cl\end{matrix}}_{\text{Monochlorhydrine de l'alcool diéthylénique.}} \qquad \underbrace{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^4\\ C^2H^4\end{matrix}\right\}\Theta\\ Cl^2\end{matrix}}_{\text{Dichlorhydrine de l'alc. diéthylénique.}}$$

On obtient la monochlorhydrine de l'alcool diéthylénique en chauffant le glycol monochlorhydrique avec l'oxyde d'éthylène et dans d'autres circonstances

$$C^2H^5Cl\Theta + C^2H^4\Theta = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^4\\ C^2H^4\\ H\end{matrix}\right\}\Theta^2\\ Cl\end{matrix} = HCl,\ 2\,(C^2H^4\Theta)$$

---

(1) Dans ces formules Cl ou Fl remplace le résidu typique

$$H\Theta = H^2\Theta - H.$$

La dibromhydrine de l'alcool diéthylénique prend probablement naissance en chauffant longtemps de l'oxyde d'éthylène avec du bromure d'éthylène (*voir* p. 342).

$$C^2H^4Br^2 + C^2H^4O = \left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \end{matrix}\right\} O \atop Br^2$$

On peut comparer à ce dernier composé les chlorures et bromures d'oxydes de la chimie minérale. Il sera intéressant d'établir ces analogies par quelques exemples. On sait que la chaux hydratée se dissout dans une solution de chlorure de calcium, et que la liqueur alcaline concentrée fournit par le refroidissement des cristaux hydratés, auxquels M. H. Rose assigne la formule

$$3CaO, CaCl + 16HO.$$

Dans la notation que nous adoptons, cette formule devient

$$3CaO, CaCl^2 + 16H^2O.$$

On peut l'écrire

$$\left.\begin{matrix} Ca \\ Ca \\ Ca \\ Ca \end{matrix}\right\} O^3 + 16H^2O \atop Cl^2$$

qui est l'analogue de

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ C^2H^4 \end{matrix}\right\} O^3 \atop Cl^2$$

Dichlorhydrine de l'alcool tétréthylénique.

Il existe divers oxychlorures de plomb qui possèdent une

constitution analogue. Ainsi la *mendipite,* qui est un minéral bien cristallisé, renferme

$$2\,PbO,\ PbCl^2 = Pb^3 \left\{ \begin{matrix} O^2 \\ Cl^2 \end{matrix} \right.$$

L'*atakamite* constitue un oxychlorure de cuivre hydraté offrant la composition

$$3\,CuO,\ CuCl^2 = Cu^4 \left\{ \begin{matrix} O^3 \\ Cl^2 \end{matrix} \right.$$

Un certain nombre d'autres faits tirés de la chimie minérale peuvent être rapprochés des précédents. Ainsi les composés qui se forment lorsque l'hydrate ferrique se dissout dans la solution de chlorure ferrique (et l'on sait qu'il s'y dissout abondamment) sont sans doute analogues aux chlorhydrines.

On sait d'un autre côté que M. H. Rose a constaté que la solution qu'on obtient, en traitant le chlorure stannique par l'eau, possède des caractères entièrement différents de ceux qu'offre la solution chlorhydrique de l'acide métastannique (1). On peut supposer, en raison de la complication moléculaire de cet acide, que sa solution chlorhydrique renferme une chlorhydrine polystannique.

V. M. Maxwell Simpson a décrit sous le nom de *glycol acétochlorhydrique* un éther mixte du glycol. Ce composé renferme

$$\left. \begin{matrix} (C^2H^4)'' \\ (C^2H^3O)' \end{matrix} \right\} O \atop Cl$$

qu'on peut écrire plus simplement

$$\left. \begin{matrix} (C^2H^4)'' \\ (C^2H^3O)' \end{matrix} \right\} \begin{matrix} O^2 \\ Cl \end{matrix}$$

(1) *Poggendorffs Annalen*, t. CV, p. 564.

On connaît des combinaisons minérales analogues. Seulement, à la place du radical monobasique acétyle, elles renferment des radicaux d'acides polybasiques. Ainsi la wagnérite et l'apatite, qui sont des espèces minérales si bien caractérisées, constituent des fluophosphates de magnésie et de chaux auxquels on attribue les formules

$$PhO^5, 3MgO + MgFl \quad \text{et} \quad 3(PhO^5, 3Ca\Theta), CaFl.$$

Dans les notations que nous adoptons, ces formules deviennent

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(Ph\Theta)''' \\ 2Mg''\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta^3 \\ Fl\end{matrix}}_{\text{Wagnérite.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}3(Ph\Theta)''' \\ 5Ca''\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta^9 \\ Fl\end{matrix}}_{\text{Apatite.}}$$

A ces phosphofluorhydrines correspondraient les hydrates hypothétiques

$$\left.\begin{matrix}(Ph\Theta)''' \\ H^5\end{matrix}\right\}\Theta^4 \qquad \left.\begin{matrix}3(Ph\Theta)''' \\ H^{11}\end{matrix}\right\}\Theta^{10}$$

Ici se place une remarque importante.

Considérons l'acide phosphorique ordinaire $\left.\begin{matrix}(Ph\Theta)''' \\ H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$.

Pour le saturer complétement, 1 atome de calcium diatomique ($Ca'' = 40$) ne suffit pas ; 2 atomes de calcium, qui représentent 4 atomes d'hydrogène, sont trop.

Or la wagnérite renferme précisément 2 atomes de magnésium ($Mg = 25$). Elle serait donc sursaturée si le fluor ne venait neutraliser la quatrième unité de combinaison du groupe $(2Mg)^{\text{IV}}$. Le même raisonnement s'applique à l'apatite et l'on voit que dans ces combinaisons, dont la constitution est si étrange lorsqu'on l'envisage au point de vue dualistique, le fluor et le chlore jouent un rôle important et nécessaire. J'ajoute que la présence d'un tel élément monoatomique, dans ces combinaisons, constitue un argument en faveur de la diatomicité du calcium et du magné-

sium. Si le calcium était monoatomique, le fluor serait inutile; car 3 Ca (Ca = 20) pourraient remplacer 3 H dans l'acide phosphorique ordinaire (1). Mais le calcium étant diatomique et par conséquent d'atomicité paire, la présence d'un élément monoatomique est nécessaire pour compléter l'atomicité impaire du phosphoryle $(Ph\Theta)'''$.

On peut étendre ce point de vue à d'autres composés. Il existe un chlorophosphate de plomb, dont la constitution est exactement analogue à celle de l'apatite. On sait, de plus, que dans ce chlorophosphate l'acide phosphorique peut être remplacé par l'acide arsénique.

Gerhardt a analysé un nitrophosphate mercureux qui renferme 1 molécule de phosphate mercureux. Ce composé, auquel on attribue la formule

$$Hg^2O, AzO^5 + 3Hg^2O, PhO^5 + 2HO,$$

constitue une sorte de wagnérite où le magnésium est remplacé par le mercurosum ($Hg^2 = 400$) et le fluor par la

---

(1) Mon ami, M. Odling, a appelé mon attention sur un sel décrit par M. Briegleb (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCVIII, p. 95) et représenté par la formule $3NaO, PhO^5 + NaFl + 24HO$. Sans chercher à nier que l'existence de ce sel affaiblit l'argument tiré de la constitution de la wagnérite en faveur de la diatomicité du magnésium, je ferai cependant observer :

1° Que ce sel est très-instable, car l'eau bouillante le décompose en phosphate et en fluorure. On sait, au contraire, que la wagnérite et l'apatite offrent une grande stabilité, et que, lorsqu'elles renferment du chlore, l'eau bouillante n'en extrait jamais du chlorure de magnésium ou de calcium;

2° Qu'il a été impossible de former le fluophosphate de potassium correspondant;

3° Que le sel en question renferme de l'eau de cristallisation et que, même sous ce rapport, il n'est pas comparable à la wagnérite.

Nous devons à M. Cannizzaro un autre argument en faveur de la diatomicité du calcium et du baryum. Le voici. Il n'existe ni quadroxalate de calcium ni quadroxalate de baryum, tandis qu'il existe un quadroxalate de potassium. Et, en effet, 1 atome d'hydrogène peut être remplacé, dans 2 molécules d'acide oxalique, par 1 atome de potassium, mais non par 1 atome diatomique de calcium. Celui-ci déplaçant 2 atomes d'hydrogène, le produit de la substitution ne peut être qu'un bioxalate ou un oxalate neutre.

vapeur nitreuse

$$\left.\begin{matrix}(Ph\Theta)''' \\ 2(Hg^2)''\end{matrix}\right\} \begin{matrix}\Theta^3 \\ (Az\Theta^2)'\end{matrix} + H^2\Theta.$$

VI. De même que le radical diatomique éthylène peut lier 2 molécules d'eau en se substituant à 2 atomes d'hydrogène pour former du glycol, de même aussi il peut souder 2 molécules d'ammoniaque pour former de l'éthylène-diamine. Mon intention n'est pas de présenter ici le tableau complet des polyamines éthyléniques, dont on doit la connaissance aux recherches infatigables et à la rare sagacité de M. Hofmann.

Je veux seulement appeler l'attention sur l'analogie qui existe entre ces composés et certaines polyamines minérales.

En effet, les métaux diatomiques peuvent remplacer l'éthylène dans les diamines. On connaît des combinaisons de ce genre, et MM. Weltzien et H. Schiff ont proposé récemment des formules rationnelles pour exprimer la constitution de diverses polyamines métalliques. Je ne veux considérer ici que quelques formules qui ont été données par M. H. Schiff (1) pour les ammoniums cuivriques, qui sont au nombre de deux, savoir :

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix}Cu \\ H \\ H \\ H\end{matrix}\right.}_{\text{Cupriconium.}} \quad \text{et} \quad \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}Cu^2 \\ Am \\ H \\ H\end{matrix}\right.}_{\text{Amicupriconium.}}$$

Je double ces formules, et je suppose que dans les diammoniums cuivriques 2 molécules d'ammonium sont soudées ensemble par le radical diatomique cuivre ($\Theta u = 63,50$),

---

(1) *Comptes rendus*, t. LIII, p. 410.

de même que dans les diammoniums éthyléniques 2 molécules d'ammonium sont rivées ensemble par l'éthylène. En conséquence, j'écris de la manière suivante ces diammoniums et leurs sels :

$$Az^2\left\{\begin{matrix}(C^2H^4)''\\H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right. \qquad Az^2\left\{\begin{matrix}Cu''\\H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right. \qquad Az^2\left\{\begin{matrix}Cu''\\Am^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right. \qquad Az^2\left\{\begin{matrix}Cu''\\Am^2\\Am^2\\H^2\end{matrix}\right.$$

Éthylène-diammonium. — Cupriconium. — Diami-cupriconium. — Tétrami-cupriconium.

$$\left.\begin{matrix}\left[Az^2\left\{\begin{matrix}Cu''\\H^6\end{matrix}\right.\right]''\\2(C^2H^3O)\end{matrix}\right\}O^2+2H^2O$$

Acétate de cupriconium.

$$\left.\left[\begin{matrix}Az^2\left\{\begin{matrix}Cu''\\Am^4\\H^2\end{matrix}\right.\\(SO^2)''\end{matrix}\right]''\right\}O^2+2H^2O$$

Sulfate de tétramicupriconium (sulfate de cuivre ammoniacal).

Indépendamment des bases éthyléniques, on connaît une autre classe de bases qu'on a nommées *oxyéthyléniques*: Elles sont formées par l'union directe de l'oxyde d'éthylène avec l'ammoniaque. 1, 2, 3, 4 molécules d'oxyde d'éthylène peuvent s'unir à 1 molécule d'ammoniaque pour former des bases de plus en plus compliquées, et cette union s'accomplit à la température ordinaire, avec énergie, sans qu'il y ait élimination d'eau :

$$C^2H^4O + AzH^3 = \left.\begin{matrix}[(C^2H^4O)H]'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Oxéthylénamine.

$$2C^2H^4O + AzH^3 = \left.\begin{matrix}[(C^2H^4O)H]'\\[(C^2H^4O)H]'\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Dioxéthylénamine.

$$3\,C^2H^4\Theta + AzH^3 = \left.\begin{matrix}[(C^2H^4\Theta)H]' \\ [(C^2H^4\Theta)H]' \\ [(C^2H^4\Theta)H]'\end{matrix}\right\} Az$$

Trioxéthylénamine.

Telle est la puissance de combinaison de l'oxyde d'éthylène. Il me semble, et c'est par cette considération que je terminerai cette trop longue exposition, qu'il existe en chimie minérale des bases analogues aux bases oxyéthyléniques.

M. Millon a fait connaître, il y a quelques années, une base très-remarquable qu'il a désignée sous le nom d'*oxyde ammonio-mercurique*. Elle se forme par l'action de l'ammoniaque sur l'oxyde mercurique. On représente ordinairement sa composition par la formule

$$3HgO, HgH^2Az + 3HO.$$

Dans la notation que nous avons adoptée, et abstraction faite de toute hypothèse sur l'arrangement moléculaire, cette formule devient

$$2Hg\Theta, AzH^3 + H^2\Theta$$

d'après laquelle l'oxyde ammonio-mercurique serait l'analogue de la *dioxéthylénamine*

$$2(C^2H^4\Theta), AzH^3.$$

D'après les recherches de M. Millon, sa base peut perdre plus de 1 molécule d'eau par la dessiccation, et lorsqu'elle est parfaitement sèche elle renferme, d'après ce chimiste,

$$3HgO, HgAzH^2,$$

formule qui devient, dans la notation que nous avons adoptée,

$$3Hg\Theta, HgAz^2H^4.$$

On constate une certaine analogie entre ces faits et ceux

qu'on observe en chimie organique; car on sait que les bases oxyéthyléniques peuvent perdre de l'eau pour se transformer en bases vinyliques.

Telles sont les considérations que j'ai voulu présenter sur les analogies qui existent entre les composés organiques et les combinaisons minérales. J'ai essayé de poursuivre ces analogies dans les classes de corps les plus diverses et de les exprimer dans cette notation typique si avantageuse pour faire de telles comparaisons.

Je m'estimerais heureux si j'avais réussi à faire pénétrer plus avant, dans l'esprit d'auditeurs si distingués et si bienveillants, cette vérité que tout le monde a énoncée, que peu de personnes ont entrepris de démontrer d'une manière sérieuse, savoir : *qu'il n'y a qu'une chimie et que les lois qui président à la constitution des substances organiques s'appliquent avec une égale force aux composés de la chimie minérale et de la minéralogie.*

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Transformation directe de l'iodure d'allyle en iodure de propyle; par M. Maxwell Simpson (1).

Cette transformation réussit à l'aide de l'acide iodhydrique. Lorsqu'on fait passer ce gaz dans l'iodure d'allyle, celui-ci s'échauffe et noircit par l'iode mis en liberté. La réaction étant terminée, on laisse refroidir, on filtre sur de l'amiante, on décolore le liquide avec une solution faible de potasse caustique, on le sèche sur du chlorure de

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. XII, p. 533; avril 1863.

calcium et on le distille. Presque tout passe entre 90 et 95 degrés. La portion qui passe entre 92 et 94 degrés présente la composition de l'iodure de propyle; sa densité à 0 degré égale 1,73.

Voulant s'assurer que le corps en question est réellement l'iodure de l'alcool propylique, l'auteur en a extrait ce dernier. Il a opéré comme il suit :

Environ 60 grammes d'iodure ont été ajoutés à 1 équivalent d'oxalate d'argent contenu dans un flacon entouré d'eau. Le mélange s'est fortement chauffé par suite de la violence de la réaction, et la décomposition a été bientôt complète. Le produit a été épuisé par l'éther. La solution éthérée ayant été soumise à la distillation, le thermomètre s'est élevé à 186 degrés aussitôt que l'éther avait passé; le reste du liquide a passé entre cette température et 197 degrés. C'était sans aucun doute de l'oxalate de propyle. En chauffant ce corps dans une cornue avec des fragments de potasse caustique, on a obtenu un liquide volatil qui a été séché sur le chlorure de calcium et traité par un petit morceau de sodium. En distillant de nouveau, on a trouvé que le tout passait entre 83 et 88 degrés. La portion qui avait passé entre 85 et 88 degrés offrait la composition de l'alcool propylique $C^6 H^8 O^2$. En traitant ce corps par l'iode et le phosphore, on a réussi à le convertir de nouveau en iodure de propyle (1).

(1) M. Erlenmeyer a observé récemment que, sous l'influence d'un excès d'acide iodhydrique, la glycérine se convertit en iodure de propyle.

ÉTUDES SUR LE COLZA.

DEUXIÈME PARTIE.

Recherches expérimentales sur la production des matières grasses dans le colza, sur les proportions et la répartition de ces matières dans les différentes parties de la plante, aux diverses époques de son développement;

PAR M. J.-ISIDORE PIERRE,
Membre correspondant de l'Académie des Sciences,
Professeur à la Faculté des Sciences de Caen.

CHAPITRE PREMIER.

Considérations sur la marche suivie dans ces recherches.

Dans un premier Mémoire, présenté à l'Académie dans la séance du 5 mars 1860, inséré ensuite dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LX) et dans le Ve volume du *Bulletin de la Société Linnéenne de Normandie*, je m'étais proposé de suivre, à diverses époques du développement de la plante, *la proportion et la répartition, dans ses différentes parties, de la matière organique, des substances azotées et des principes minéraux les plus importants*.

Dans la nouvelle série de recherches dont j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui à l'Académie les résultats très-sommaires, je me proposais d'étudier la production de l'huile que les graines de cette plante fournissent en si grande abondance, et dont l'extraction et l'épuration constituent l'une des principales branches d'industrie de plusieurs de nos départements français.

Il y avait là un vaste champ d'études que je suis encore bien loin d'avoir parcouru dans tous les sens, bien que j'y aie déjà consacré plusieurs années de travail.

D'où vient cette masse considérable de matières grasses qui se trouvent dans la graine du colza?

Existent-elles toutes formées dans la plante avant la

maturité des graines, et celles-ci n'auraient-elles pas pour principal rôle celui d'y rassembler à leur profit, d'emmagasiner, en quelque sorte, les matières grasses disséminées dans les différentes parties de la plante?

Les matières grasses se forment-elles exclusivement ou presque exclusivement dans la graine, et à quelle période de son développement cette formation se manifeste-t-elle dans sa plus grande activité?

Les matières grasses ne sont-elles pas élaborées plus spécialement dans d'autres organes de la plante? Quels sont ces organes?

Enfin, si la plante contient en proportion notable des matières grasses disséminées dans toutes ses parties pendant toute la durée de sa vie végétative, comment et dans quelles proportions ces matières sont-elles réparties pendant les différentes phases de la végétation?

C'est sur ce dernier point surtout qu'ont plus spécialement porté mes études, parce qu'il m'a semblé le plus propre à éclairer la marche à suivre dans la recherche de la solution des autres parties de la question.

Avant l'approche de la floraison du colza, les feuilles constituent l'organisme dominant de la plante, et les vicissitudes atmosphériques, en contrariant ou en activant leur développement, peuvent modifier singulièrement les résultats, les rendre parfois très-irréguliers dans leur marche, et c'est par suite de cette difficulté que je me suis trouvé amené à prendre, pour point de départ de mes recherches, l'état dans lequel se trouve la plante alors que sa tige commence à se développer avec activité, à l'approche de la floraison; je l'ai suivie depuis la quinzaine qui précède l'entrée en fleur jusqu'à la complète maturité des graines.

De même que dans la première série de recherches dont je viens de rappeler l'objet au début de ce nouveau travail, j'ai d'abord eu soin de choisir, chaque année, dans les champs de colza qu'on a bien voulu mettre à ma disposition,

et dans la partie la plus uniforme de la récolte sur pied, un certain nombre de plantes de belle venue, plus que suffisant pour mes expériences; je les ai marquées afin de pouvoir les reconnaître au moment de leur emploi.

En désignant ainsi un nombre de plantes supérieur à celui des besoins réels, je me mettais en mesure de pouvoir rejeter, au moment de chaque récolte partielle, les plantes qui pouvaient offrir des anomalies, soit par suite d'avarie, soit par suite d'accidents naturels. Chaque observation portait toujours sur une série de quatre plantes entières prises en divers points de la parcelle réservée.

J'ai prélevé, chaque année, mes échantillons d'essai :

1°. Sur des plantes offrant déjà leurs boutons floraux très-apparents;

2° Sur des plantes en fleur;

3° Sur des plantes complétement défleuries;

4° Sur des plantes dont la graine était sur le point d'atteindre son volume normal, mais avant la maturité;

5° Enfin sur des plantes bonnes à récolter dans les conditions usuelles.

Les plantes qui constituaient chacun des échantillons d'essai étaient arrachées avec précaution, puis soumises aux manipulations suivantes :

1° On en séparait d'abord les pieds, que l'on coupait au collet, et dont les racines étaient ensuite dépouillées aussi complétement que possible de toute la terre interposée entre les radicelles;

2° On séparait ensuite toutes les feuilles vertes, qui étaient réunies en un seul lot;

3° On coupait les tiges et leurs ramifications immédiatement au-dessous des plus basses fleurs ou des dernières siliques inférieures, ce qui donnait encore deux lots d'essai, dont l'un comprenait toutes les tiges et rameaux tronqués, et dont l'autre se composait des sommités des rameaux munies de toutes leurs fleurs ou de toutes leurs siliques pleines.

Quand les plantes étaient assez avancées dans leur développement pour que la graine pût en être séparée, le dernier lot était encore subdivisé en deux parties, et l'on examinait séparément la graine et les sommités des rameaux, en y comprenant toutes leurs siliques vides.

Enfin j'ai fait un examen spécial des feuilles jaunes tombantes ou tombées, dont le rôle physiologique paraissait complétement terminé, mais sans m'astreindre à les prendre sur un nombre de plantes déterminé; ces feuilles étaient, au contraire, empruntées à un grand nombre de sujets différents : chacune de ces parties faisait l'objet d'un examen spécial.

Comme il eût été difficile de soumettre à une analyse rigoureuse la totalité de la matière ainsi fournie par chaque partie, on commençait par réduire cette matière à l'état de poudre grossière, après convenable dessiccation, au moyen d'un petit moulin à noix connu dans la basse Normandie sous le nom d'*égrugette*, et dont on se sert souvent, dans les petits ménages, pour la mouture du sarrasin.

En mélangeant bien les différentes parties de cette poudre afin de la rendre homogène, il était permis de n'opérer que sur un poids restreint (ordinairement 50 ou 100 grammes), et l'on pouvait multiplier les essais pour en contrôler l'exactitude.

Presque toutes les analyses ont été répétées plusieurs fois, et les résultats qu'elles donnaient n'étaient admis définitivement que lorsqu'ils étaient suffisamment concordants.

Un échantillon de la matière réduite en poudre grossière destinée à l'essai était desséché à l'étuve avec un soin tout particulier, pour qu'il fût possible de rapporter à la matière complétement privée d'humidité tous les résultats obtenus.

CHAPITRE II.

Distribution des matières grasses dans les différentes parties de la plante, à diverses époques de son développement. — Proportions de ces substances produites sur un hectare de terre consacré à la culture du colza.

Les données numériques relatives à chaque expérience, le détail d'opérations toujours les mêmes, le calcul des résultats fournis par chacune d'elles ne pouvant donner lieu à aucune remarque importante, j'ai cru devoir, pour abréger de fastidieux détails auxquels chacun pourrait aisément suppléer, me borner ici à l'énoncé des résultats définitifs que je vais présenter sous forme de tableaux, en vue de faciliter l'intelligence des rapports que peuvent avoir entre eux ces nombreux résultats.

Les onze tableaux qui suivent résument autant de séries d'expériences distinctes faites les unes en 1859, les autres en 1860.

1re *série d'expériences faites en* 1859.

Quatre plantes arrachées le 22 mars, avant la floraison (boutons floraux très-apparents).

	POIDS de matière sèche.	MATIÈRES GRASSES par kilogramme.		MOYENNE.
	gr	gr	gr	gr
Feuilles vertes.	174,5	40,10	40,50	40,30
Sommités des rameaux. ...	20,8	"	52,30	52,30
Tiges et rameaux étêtés....	94,3	9,38	8,98	9,18
Pieds et racines.	81,6	8,84	8,66	8,75
Feuilles mortes.	"	36,79	36,61	36,70

2e série d'expériences. — 2 avril 1859.

Quatre plantes en fleur.

	MATIÈRE sèche obtenue.	MATIÈRES GRASSES par kilogramme.		MOYENNE.
	gr	gr	gr	gr
Feuilles vertes..........	161	40,06	40,14	40,10
Sommités des rameaux....	32,3	"	60,08	60,08
Tiges et rameaux étêtés....	131	8,67	8,40	8,53
Pieds et racines....	89,8	"	8,5	8,5
Feuilles mortes..........	"	36,64	36,40	36,52

3e série d'expériences. — 6 mai 1859.

Quatre plantes entièrement défleuries.

	MATIÈRE sèche.	MATIÈRES GRASSES par kilogramme.		MOYENNE.
	gr	gr	gr	gr
Feuilles vertes...........	91,1	39,92	40,17	40,04
Sommités des rameaux. ...	149,3	48,52	48,30	48,41
Tiges et rameaux étêtés....	386,1	8,95	8,75	8,83
Pieds et racines...........	128,5	8,40	8,30	8,35
Feuilles mortes...........	"	36,95	36,43	36,55
		36,28	"	"

4e série d'expériences. — 6 juin 1859.

Quatre plantes très-avancées.

	MATIÈRE sèche.	MATIÈRES GRASSES par kilogramme.		MOYENNE.
	gr	gr	gr	gr
Feuilles vertes...	6,6	"	36,89	36,89
Sommités des rameaux.....	388,7	125,2	125,8	125,5
Tiges et rameaux étêtés....	327,8	8,64	8,48	8,56
Pieds et racines........ ..	115,6	7,72	7,43	7,57

5ᵉ série d'expériences. — 20 juin 1859.

Quatre plantes entièrement développées, arrachées la veille de la récolte générale du champ.

	MATIÈRE sèche.	MATIÈRES GRASSES par kilogramme.		MOYENNE.
	gr	gr	gr	gr
Sommités des rameaux avec leurs siliques pleines....	501,8	240,4	237,9	239,15
Tiges et rameaux étêtés....	298,7	7,41	7,81	7,61
Pieds et racines..	118,9	7,25	7,01	7,13

6ᵉ série d'expériences. — 1ʳᵉ de 1860.

Quatre pieds en floraison (7 mai 1860).

	MATIÈRE sèche.	MATIÈRES GRASSES par kilogramme.		MOYENNE.
	gr	gr	gr	gr
Feuilles vertes..........	163,9	"	40,1	40,1
Sommités des rameaux. ...	37,9	"	61,19	61,19
Tiges et rameaux étêtés....	368,26	8,21	8,95	8,58
Pieds et racines..........	136,26	"	8,43	8,43
Feuilles mortes..........	"	"	"	36,5

7ᵉ série d'expériences. — 2ᵉ de 1860.

Quatre plantes entièrement défleuries (8 juin 1860).

	MATIÈRE sèche.	MATIÈRES GRASSES par kilogramme.		MOYENNE.
	gr	gr	gr	gr
Feuilles vertes..........	71,1	"	40,0	40,0
Sommités des rameaux munis de leurs siliques.....	493,5	47,29	45,93	46,61
Tiges et rameaux étêtés....	536,2	8,70	9,04	8,87
Pieds et racines..........	245,1	"	8,19	8,19
Feuilles mortes..........	"	"	36,8	36,8

8e *série d'expériences.* — 3e de 1860.

Quatre plantes très-avancées dans leur développement, mais non encore parvenues à maturité (23 juin 1860).

	MATIÈRE sèche.	MATIÈRES GRASSES par kilogramme.		MOYENNE.
	gr	gr	gr	gr
Feuilles vertes	23,02	"	37,00	37,00
Sommités des rameaux (1) avec leurs siliques pleines	535,2	125,7	123,3	124,5
Tiges et rameaux étêtés	427,3	8,12	8,60	8,36
Pieds et racines	201,39	"	7,12	7,12
Graines séparées	159,9	380,0	360,4	370,2
Sommités des rameaux avec siliques dépouillées de graines	375,3	17,6	21,4	19,5

(1) Ces nombres ont été déduits par le calcul de ceux obtenus séparément de la graine et des sommités dépouillées de leurs graines.

9e *série d'expériences.* — 4e de 1860.

On a pris avec intention les quatre plantes les plus vigoureuses et celles qui paraissaient les plus chargées de graines (7 juillet 1860).

	MATIÈRE sèche.	MATIÈRES GRASSES par kilogramme.		MOYENNE.
	gr	gr	gr	gr
Sommités des rameaux avec siliques pleines (1)	813,9	239,9	247,7	243,6
Tiges et rameaux étêtés	576,0	6,46	7,08	6,77
Pieds et racines	138,4	7,22	6,70	6,96
Graines séparées	404,5	459,4	478,4	468,9
Sommités des rameaux avec siliques vides	409,4	22,98	21,86	22,42

(1) La richesse en matières grasses n'a pas été déterminée directement, elle a été déduite par le calcul de la richesse des graines et de celles des sommités portant les siliques vides.

10[e] *série d'expériences.*

Les quatre plantes ont été coupées à la hauteur du collet, la veille de la récolte générale du champ. Ces plantes représentaient, autant que possible, la moyenne de la récolte générale (11 juillet 1860).

	MATIÈRE sèche.	MATIÈRES GRASSES par kilogramme.		MOYENNE.
	gr	gr	gr	gr
Tiges et rameaux étêtés. ..	265,9	7,32	7,33	7,32
Sommités des rameaux avec leurs siliques pleines. ...	476,1	239,8	237,0	238,4
Graines..................	236,0	462,2 458,5	454,8	458,5
Sommités des rameaux avec siliques vides...........	241,1	21,2	22,8	22,0

Les quatre plantes avaient été *desséchées le plus rapidement possible,* afin d'en séparer la graine. On se proposait, dans cette série d'expériences, d'examiner les différentes parties de la plante dans un état aussi voisin que possible de celui où elle se trouvait au moment de la coupe avant le javelage.

11ᵉ *série d'expériences.* — 6ᵉ de 1860 (11 juillet 1860).

Quatre plantes, coupées à la hauteur du collet, la veille de la coupe générale de la récolte entière, ont été mises à *javeler* pendant douze jours à l'ombre dans un lieu sec. On avait choisi les plantes de manière que leur ensemble fût, en moyenne, un peu supérieur à la récolte totale, pour exagérer, s'il était possible, *l'influence de la dessiccation lente ou du javelage.*

	MATIÈRE sèche.	MATIÈRES GRASSES par kilogramme.		MOYENNE.
	gr	gr	gr	gr
Tiges et rameaux étêtés.. .	293,6	"	7,66	7,66
Sommités des rameaux portant leurs siliques pleines (1)................	581,6	238,8	241,3	240,0
Graines..................	291,5	455,3	461,6	458,7
Sommités des rameaux avec leurs siliques vides......	230,1	20,78	19,86	20,32

(1) Les résultats ont été calculés au moyen de ceux qu'ont fournis les graines et les sommités des rameaux séparés de leurs graines.

Dans les expériences de 1859, comme dans celles de 1860, nous voyons constamment, dans toutes les séries, les diverses parties de la plante se classer ainsi, d'après leur plus grande richesse relative en matières grasses :

En première ligne, les sommités des rameaux portant leurs fleurs ou leurs siliques pleines ;

Ensuite les feuilles ;

Enfin, à peu près sur la même ligne, les tiges nues et rameaux étêtés et les pieds munis de leurs racines.

Il importe ici de ne pas confondre la richesse relative de chaque partie de la plante avec la quantité totale de matières grasses qui s'y trouve, parce qu'il arrive, surtout dans les premières séries de chaque année, que la partie de la plante douée de la plus grande richesse relative ne figure dans l'ensemble que pour un poids minime, et ne contient, en

définitive, qu'une assez petite quantité de matières grasses.

Nous aurons occasion, par la suite, de revenir sur cette importante distinction.

Suivons maintenant, dans chacune des parties de la plante, les variations qu'y subissent la proportion relative des matières grasses et le poids total de ces matières.

PIEDS ET RACINES.

Expériences de 1859.

	Proportion moyenne de matières grasses par kilogramme de matière sèche.	Poids total de matières grasses pour les quatre plantes.
	gr	gr
22 mars.....	8,75	0,714
2 avril......	8,50	0,7633
6 mai.......	8,35	1,073
6 juin.......	7,57	0,875
20 juin.......	7,13	0,848

Expériences de 1860.

7 mai.......	8,43	1,1487
8 juin.......	8,19	2,007
23 juin.......	7,12	1,434
7 juillet.....	6,97	0,963

Les expériences de 1860, comme celles de 1859, nous montrent que la proportion de matières grasses décroît lentement, mais assez régulièrement, dans la partie inférieure de la plante, à mesure que cette dernière avance vers sa maturité. Nous y voyons le *poids total* de la matière grasse tendre vers un maximum, lorsque les dernières fleurs ont disparu, et diminuer ensuite, à mesure que la plante approche du terme de son développement.

TIGES NUES ET RAMEAUX ÉTÊTÉS.

Expériences de 1859.

	Proportion moyenne de matières grasses par kilogramme de matière sèche.	Poids total de matières grasses pour les quatre plantes.
	gr	gr
22 mars.......	9,18	0,866
2 avril........	8,53	1,117
6 mai........	8,83	3,409
6 juin........	8,56	2,805
20 juin	7,61	1,273

Expériences de 1860.

7 mai	8,58	3,159
8 juin........	8,87	4,747
23 juin........	8,36	3,752
7 juillet......	6,77	3,899
11 juillet (non javelée)...	7,32	1,948
11 juillet (javelée).	7,66	2,260

Les résultats qui précèdent nous montrent que, dans les expériences de 1859 comme dans celles de 1860, les tiges et rameaux étêtés s'appauvrissent de matières grasses depuis le moment de la floraison jusqu'à l'époque de la maturité des graines; que, cependant, le *poids total* des matières grasses contenues dans cette partie de la plante paraît, comme dans les racines, atteindre un maximum lorsque les dernières fleurs ont disparu, pour diminuer ensuite jusqu'à la maturité de la plante.

SOMMITÉS DES RAMEAUX MUNIS DE TOUTES LEURS FLEURS OU DE TOUTES LEURS SILIQUES PLEINES.

Expériences de 1859.

	Proportion moyenne de matières grasses par kilogramme de matière sèche.	Poids total de matières grasses pour les quatre plantes.
	gr	gr
22 mars..........	52,3	1,088
2 avril..........	60,8	1,964
6 mars........ ..	48,41	7,228
6 juin...	125,5	48,782
20 juin.....	239,15	120,005
Expériences de 1860.		
7 mai..	61,19	2,319
8 juin...........	46,61	23,002
23 juin......	124,5	66,632
7 juillet	243,6	197,462
11 juillet	238,8	113,693
11 juillet (javelée)..	240,0	139,584

La proportion moyenne de matières grasses contenues dans les sommités des rameaux, en y comprenant les fleurs ou les siliques portant graine, semble éprouver une diminution sensible vers la fin de la floraison, alors que cette partie de la plante éprouve un accroissement de poids extrêmement rapide et considérable, mais, bientôt après, la richesse augmente rapidement jusqu'à l'approche de la maturité de la graine. Le poids total des matières grasses contenues dans cette partie de la plante s'accroît beaucoup plus vite encore que sa richesse par suite du rapide développement de la plante, depuis l'époque des premières observations jusqu'à celle des dernières.

En examinant séparément, dans la partie supérieure de la plante, la graine et ce qui reste après son extraction complète, j'ai trouvé pour résultats, comme moyenne de plusieurs dosages :

GRAINES.

	Proportion moyenne de matières grasses par kilogramme de matière sèche.	Poids total de matières grasses pour les quatre plantes.
	gr	gr
23 juin 1860	370,2	59,195
7 juillet	468,9	189,670
11 juillet (non javelée).	458,5	108,206
11 juillet (javelée)....	458,7	133,711

SOMMITÉS DES RAMEAUX AVEC TOUTES LEURS SILIQUES VIDES.

	Proportion moyenne de matières grasses par kilogramme de matière sèche.	Poids total de matières grasses pour les quatre plantes.
	gr	gr
23 juin 1860........	19,5	7,330
7 juillet...........	22,42	9,179
11 juillet (non javelée).	22,0	5,304
11 juillet (javelée)....	20,32	5,895

De la comparaison des résultats qui précèdent, il semble permis de conclure que la graine de colza contient déjà beaucoup de matières grasses avant sa maturité, puisque nous voyons celle du 23 juin, qui était à peine parvenue au quart de son développement normal, contenir déjà cependant plus des quatre cinquièmes de la proportion d'huile que fournit la graine mûre, à poids égal. Nous voyons même que la graine du 7 juillet 1860, encore *complétement rouge* (ce qui, pour les fabricants d'huile, est l'indice d'une maturité imparfaite), est tout aussi riche en huile que la graine noire parfaitement mûre; toutes nos déterminations nous ont même donné un rendement sensiblement supérieur pour cette graine rouge.

EXAMEN DES FEUILLES VERTES.

Expériences de 1859.

	Proportion moyenne de matières grasses par kilogramme de matière sèche.	Poids total des matières grasses pour les quatre plantes.
	gr	gr
22 mars......	40,3	7,032
2 avril.......	40,1	6,456
6 mai.......	40,04	3,648
6 juin.......	36,89	0,243

Expériences de 1860.

7 mai........	40,1	6,572
8 juin.......	40,0	2,844
23 juin........	37,0	0,852

Il résulte encore de l'ensemble de nos recherches que la proportion de matières grasses ne varie pas sensiblement dans les feuilles, tant qu'elles sont abondantes et qu'elles fonctionnent d'une manière active et efficace. La matière grasse diminue, au contraire, dans ces organes, lorsque leurs dimensions sont considérablement réduites, qu'elles deviennent rares et petites et que la plante paraît avoir acquis tout son développement.

Il est à peine besoin de faire observer ici que la masse totale des feuilles, considérées à l'état sec, diminuant assez rapidement jusqu'à l'époque de la maturité, le poids total des matières grasses contenues dans cette partie de la récolte devait y décroître avec la même rapidité, comme l'indique le tableau qui précède.

EXAMEN DES FEUILLES MORTES.

Expériences de 1859.

	Proportion moyenne de matières grasses par kilogramme de matière sèche.
	gr
22 mars........	36,7
2 avril........	36,52
6 mai........	36,55

Expériences de 1860.

7 mai..........	36,5
8 juin..........	36,8

De toutes les déterminations effectuées en 1859 et en 1860, il résulte encore, d'une manière assez nettement accusée, que la proportion des matières grasses contenues dans les feuilles au moment où, devenues jaunes, elles se détachent spontanément de la tige, représente une sorte de limite constante, inférieure d'environ 9 pour 100 à la teneur normale des feuilles vertes et actives.

Cette constance de richesse en matières grasses, dans les feuilles mortes et dans les feuilles actives, mérite d'autant plus d'être signalée, qu'elle peut correspondre à des poids de récoltes variant du simple au double, ou même dans un rapport plus grand encore. Elle nous paraît être, pour les feuilles, l'indice évident d'un rôle tout spécial au point de vue qui nous occupe. Nous y reviendrons plus tard.

Voyons maintenant comment les matières grasses se répartissent dans les différentes parties de la plante, en précisant l'aliquote qui, dans la masse totale de ces matières, appartient à chacune de ces parties.

ALIQUOTE, SUR MILLE PARTIES EN POIDS DE MATIÈRES GRASSES, CONTENUE DANS LES DIFFÉRENTES PARTIES DE LA PLANTE.

	PIEDS et racines.	TIGES et rameaux étêtés.	SOMMITÉS des rameaux.	FEUILLES vertes.
	Expériences de 1859.			
22 mars......	73,6	89,3	112,2	724,9
2 avril.......	74,1	108,4	190,7	626,8
6 mai.......	69,8	221,9	470,6	237,7
6 juin.......	16,6	53,4	925,6	4,4
20 juin......	6,9	18,5	974,6	"
	Expériences de 1860.			
7 mai.......	87	239	177	497
8 juin.......	61	146	706	87
23 juin.......	21	52	915	12
7 juillet.....	5	19	976	"
11 juillet (1)..	"	17	983	"
11 juillet (2)..	"	17	983	"

Dans les deux séries d'expériences nous voyons diminuer progressivement, et d'une manière continue, l'aliquote de matières grasses contenue dans les pieds et racines du colza; nous la voyons augmenter rapidement, au contraire, dans les sommités des rameaux portant fleurs ou graines. Cet accroissement se continue jusqu'à l'époque de la maturité.

Dans les deux séries d'observations, il est encore facile de constater que, si l'on part du moment où la plante est complétement défleurie, c'est-à-dire du moment où elle vient d'acquérir à peu près tout son développement en hauteur, l'aliquote de matières grasses contenue dans les tiges et rameaux étêtés diminue assez rapidement, bien que le poids total de la matière organique réelle de cette partie de la plante soit encore susceptible d'éprouver un notable accroissement. Enfin, l'aliquote imputable aux feuilles en-

core actives s'élève à près des trois quarts avant la floraison; elle atteint encore la moitié environ au moment de cette phase du développement de la plante, mais elle diminue ensuite assez vite, parce que ces organes deviennent de moins en moins nombreux et surtout de moins en moins développés; d'où il résulte qu'ils représentent une aliquote de plus en plus faible du poids total de la plante considérée dans son entier.

Nous venons de suivre, jusqu'à présent, la marche de l'accroissement des matières grasses dans le colza, en étudiant séparément chacune des parties de la plante; il nous reste encore, pour compléter cet examen, à suivre le développement de ces matières dans la plante considérée dans son entier, soit avec ses racines, soit coupée à la hauteur du collet, comme cela se pratique dans la récolte de la plante parvenue à maturité.

Expériences de 1859.

	Matières grasses par kilog. de matière sèche	
	dans la plante entière.	dans la plante coupée au collet.
	gr	gr
22 mars.........	26,1	31,0
2 avril.........	24,9	29,4
6 mai..........	20,3	26,1
6 juin..........	62,3	73,1
20 juin..........	133,9	152,7
Expériences de 1860.		
7 mai..........	18,8	21,2
8 juin..........	24,2	27,8
23 juin..........	58,3	68,8
7 juillet........	132,9	144,9
11 juillet (1)......	»	155,4
11 juillet (2)......	»	151,1

(1) On n'a pas tenu compte, dans ces deux derniers cas, des pieds ou racines de la plante.

(2) Si, dans ces deux séries d'expériences, il y a trois semaines de différence entre les époques d'observations de 1859 et celles de 1860, c'est que l'année 1859 a été plus hâtive que l'année suivante.

Les deux séries d'expériences s'accordent pour nous montrer que, jusqu'à ce que la floraison soit complétement terminée, la proportion moyenne de matière grasse, rapportée à la matière organique sèche, n'éprouve que des variations de peu d'importance, mais qu'à partir de ce moment la richesse moyenne de la plante éprouve un accroissement rapide jusqu'à l'époque de la maturité de la graine.

Chacune de nos séries d'expériences a porté sur quatre plantes de colza; pour rapporter à l'hectare les résultats qu'elles ont fournis, il suffirait de se rappeler qu'on évalue moyennement, dans la plaine de Caen, à 40 000 le nombre des plantes récoltées sur un hectare.

En partant de cette donnée, nous trouvons, pour le poids total des matières grasses contenues dans la récolte d'un hectare :

Expériences de 1859.

	kil
22 mars..........	97,0
2 avril..........	103,0
6 mai.	153,58
6 juin...........	527,05
20 juin...........	1231,26

Nous voyons la marche ascendante du poids total des matières grasses, d'abord lente pendant la période de la floraison, devenir ensuite de plus en plus rapide en approchant de la maturité. Pour mettre plus en évidence et pour mieux suivre la marche de cet accroissement, calculons, au moyen des données qui précèdent, l'accroissement diurne moyen correspondant aux divers intervalles du temps qui s'écoulait entre deux observations consécutives; on trouve ainsi, pour un hectare :

	Accroissement diurne moyen. kil
Du 22 mars au 2 avril (11 jours).....	0,545
Du 2 avril au 6 mai (34 jours)......	4,488
Du 6 mai au 6 juin (31 jours)......	12,366
Du 6 au 20 juin (14 jours).........	48,872

L'accroissement diurne du poids de la matière grasse, qui n'était que d'un demi-kilogramme par hectare à l'approche de la floraison, acquiert une valeur triple pendant cette phase de la végétation du colza; il est 27 fois plus considérable pendant la période suivante; enfin, pendant les deux dernières semaines, la matière grasse élaborée chaque jour dans la plante est 99 fois plus considérable que pendant les onze jours qui précèdent l'entrée en fleurs.

Expériences de 1860.

Plantes coupées au collet de la racine.

	Poids des matières grasses par hectare.
	kil
7 mai......	120,78
8 juin......	306,02
23 juin......	677,73
11 juillet....	1336,24

Accroissement diurne moyen.

	kil
Du 7 mai au 8 juin	5,788
Du 8 au 23 juin........	24,780
Du 23 juin au 11 juillet..	37,084

Si les nombres auxquels nous conduisent ces dernières expériences diffèrent de ceux qu'on avait obtenus en 1859, cela tient : 1° à ce que les plantes ne poussent pas avec la même vigueur dans deux années consécutives; 2° à ce que les intervalles ne se correspondent pas dans les deux séries; 3° enfin, à ce que la production de la matière grasse et le rendement peuvent offrir, dans deux années qui se suivent, de très-notables différences, comme l'apprennent souvent à leurs dépens les producteurs de colza.

CHAPITRE III.

Influence du javelage et de la maturation des graines.

De toutes les parties de la plante, la graine est de beau-

coup la partie la plus riche en matières grasses, à poids égal, et c'est là précisément ce qui a donné naissance à l'industrie dont l'objet principal est l'extraction des huiles de graines.

Il semble résulter encore de mes expériences de 1860 et d'autres expériences antérieures, que la proportion de matières grasses contenues dans la graine de colza augmente en même temps que son volume; mais ces expériences paraissent démontrer aussi que, même avant de présenter les caractères d'une complète maturité, la graine cesse de produire ou d'emmagasiner des matières grasses dès qu'elle est parvenue à son volume normal.

Il paraît naturel d'en conclure que si la graine du colza jouit réellement d'un pouvoir élaborant spécial pour les matières grasses, ce pouvoir semble s'affaiblir beaucoup à l'époque même où le sentiment vulgaire lui suppose la plus grande activité, c'est-à-dire à l'approche de la maturité de la graine, puisque la graine non encore mûre, mais complétement développée quant au volume, est au moins aussi riche en huile que la graine la plus mûre.

Ce résultat, constaté par des épreuves trop multipliées pour pouvoir être révoqué en doute, paraît en désaccord avec les idées généralement admises par les praticiens, qui accordent une préférence très-marquée à la graine complétement mûre.

Avant de chercher à donner une explication de ce désaccord, reportons-nous, par la pensée, dans le domaine de la pratique agricole usuelle, et voyons comment se fait ordinairement la récolte du colza : « Il est d'habitude, lorsqu'on fait la récolte du colza, de ne pas attendre que la graine ait pris la teinte brune qui caractérise la complète maturité des variétés cultivées en France. Une grande partie de la graine est encore nuancée de rouge au moment de la coupe; il s'en trouve même qui commence à peine à prendre cette nuance rouge et qui est

encore presque verte. On abandonne alors sur le sol ce colza imparfaitement mûr, en javelles formées de 10 à 15 plantes, suivant leur force, pendant un temps variable, ordinairement dix à quinze jours, après lesquels on procède au battage. La plante se dessèche, et presque toute la graine prend une teinte brune plus ou moins foncée.

» Quelquefois même, après quelques jours de javelle, le colza est mis en meule pendant trois semaines, un mois, et même plus encore.

» Que se passe-t-il alors dans la plante? Quelles modifications se produisent dans chacune de ses parties? Quelles transformations peuvent éprouver leurs principes constitutifs?

» Lorsqu'on sait que la plante, au moment de la coupe, contient encore *les quatre cinquièmes* de son poids d'eau, et seulement un cinquième de matière sèche, et qu'au moment du battage elle ne renferme plus qu'environ 30 pour 100 d'eau, il est tout naturel de penser que pendant cette dessiccation il doit s'effectuer encore, dans l'intérieur des organes, soit des transports de matières par suite desquels la répartition de celles-ci doit se trouver modifiée d'une manière sensible; soit des transformations de certains principes spéciaux pendant cet état particulier dans lequel la plante est en quelque sorte sous l'influence d'une lente agonie.

» La marche ascensionnelle des matières grasses des parties inférieures de la plante vers les parties supérieures, pendant toute la durée des observations, pouvait faire présumer que, pendant le javelage, le transport de matières grasses pouvait se continuer soit au profit des extrémités des rameaux pris dans leur ensemble, soit au profit des graines en particulier.

» Pour confirmer ou pour infirmer ces présomptions, j'instituai l'expérience suivante :

» Ayant coupé huit plantes de colza au moment de la

récolte, le 11 juillet 1860, j'en formai deux lots de chacun quatre plantes, en les assortissant le mieux possible, toutefois, à cette double condition :

» 1° Qu'un des lots fût notablement supérieur à l'autre en poids;

» 2° Que le rapport entre le poids présumé des tiges et rameaux étêtés et celui des sommités des rameaux portant leurs siliques pleines parût à peu près le même.

» Les quatre plantes constituant le lot supérieur en poids furent mises en javelles dans un lieu sec, à l'ombre, de manière que la dessiccation fût moins rapide qu'au milieu des champs; on retournait tous les jours cette petite javelle, afin de rendre la dessiccation plus uniforme. Au bout de seize jours, on a battu le colza et séparé : 1° la graine; 2° les sommités de rameaux avec les siliques vides; 3° les tiges et rameaux étêtés.

» Dans le second lot, la séparation des sommités a été faite immédiatement, de manière à éviter tout transport de matière venant de la tige, et les sommités ont été desséchées rapidement pour en séparer les graines, afin d'arrêter autant que possible un transport de matière par les siliques. »

Cette double expérience m'a donné les résultats suivants :

1er *lot mis à javeler pendant* 16 *jours et desséché lentement.*

	Matière sèche totale.	Matières grasses par kilogr.
	gr	gr
Tiges et rameaux étêtés............	293,6	7,66
Sommités des rameaux portant leurs siliques pleines..................	581,6	240,00
Graines..........................	291,5	458,07
Sommités des rameaux avec leurs siliques vides.....................	290,9	20,32

2e lot desséché immédiatement.

	Matière sèche totale.	Matières grasses par kilogr.
	gr	gr
Tiges nues et étêtées..............	265,9	7,32
Sommités des rameaux avec leurs siliques pleines..................	476,1	238,08
Graines..........................	236,0	458,05
Sommités des rameaux avec leurs siliques vides	240,1	22,00

Il n'est guère possible, en présence de ces résultats, d'attribuer au javelage une influence bien prononcée sur la richesse en matière grasse des différentes parties de la plante.

Nous devons faire, toutefois, une observation générale au sujet des matières grasses fournies par les graines prises dans un état de développement plus ou moins avancé. La fluidité de ces matières, dans la graine de colza du moins, m'a toujours paru d'autant plus grande que les graines sont plus complétement mûres, et l'huile extraite des graines incomplétement développées, ou des graines rouges, m'a généralement fourni, au bout d'un temps assez court, un dépôt notable de matière solide.

Ces matières, d'une extraction facile à l'aide des dissolvants chimiques, comme l'éther ou le sulfure de carbone, doivent résister plus énergiquement à l'action mécanique de la presse que les matières grasses liquides, et nous aurions là une explication rationnelle de la préférence accordée par les fabricants d'huile aux graines parvenues à une plus parfaite maturité ; ainsi s'expliquerait encore le désaccord apparent entre les résultats du laboratoire, obtenus par des dissolvants énergiques, et les faits observés par des industriels à l'aide de moyens mécaniques d'extraction.

Que deviennent alors ces matières solides pendant la maturation de la graine, si on ne les retrouve plus aussi abondantes dans la graine mûre que dans la graine imparfaite ? Il y aurait encore là matière à de nombreuses recherches que le temps ne m'a pas permis de compléter, et qui feront l'objet d'un travail spécial.

Le fait qui m'a paru le plus constant est un dégagement d'acide carbonique et de vapeur d'eau pendant les premières semaines qui suivent le battage de la graine et sa mise dans les greniers. L'absorption de l'oxygène de l'air peut alors être assez abondante pour élever considérablement la température de la graine et pour nécessiter de fréquents pelletages dans les magasins. Pendant ce travail intérieur, où l'oxygène paraît jouer un rôle considérable, la couleur de la graine se fonce et paraît subir un complément de maturation comparable à celui qu'éprouvent la plupart des fruits après avoir été cueillis. On sait, d'ailleurs, que l'oléine, qui abonde dans les huiles, plus fluide que la plupart des matières grasses qui l'accompagnent, est en même temps plus oxygénée. Le travail de maturation complémentaire dont il est ici question ne consisterait-il pas en grande partie en une transformation des matières grasses solides en oléine plus fluide, sous l'influence oxydante de l'air ambiant ?

Le travail de maturation dans la graine de colza pendant la mise en javelles, ou pendant la mise en meules, ne trouverait-il pas également son explication dans cette même action de l'oxygène de l'air, singulièrement favorisée par l'élévation de la température et le facile renouvellement de l'air en pleine campagne? Je ne saurais toutefois trop répéter ici qu'il faudrait apporter des preuves plus nettes et plus multipliées à l'appui de l'opinion qui vient d'être formulée avec plus ou moins de probabilité.

CHAPITRE IV.

Résumé et conclusions de l'ensemble du travail.

Les conclusions de ce travail peuvent être considérées à deux points de vue différents : 1° au point de vue de la proportion des matières organiques ou minérales contenues dans un *poids déterminé* de plantes ou de parties de plantes, dans 1 kilogramme, par exemple; 2° au point de vue de la quantité totale de ces mêmes matières contenues dans un *nombre déterminé* de plantes considérées dans leur entier ou dans leurs diverses parties. Envisagés à ce dernier point de vue, les résultats ont été rapportés à l'hectare, dans lequel on a supposé 40 000 plantes. Voici maintenant les résultats les plus généraux, les conséquences les plus importantes, autant du moins qu'il est possible de les formuler en quelques lignes.

1° Depuis l'approche de la floraison du colza jusqu'à la maturité de ses graines, les diverses parties de la plante se classent *toujours*, d'après leur plus grande *richesse* en matières grasses, dans l'ordre suivant : en première ligne, les sommités des rameaux portant leurs fleurs ou leurs siliques pleines, ensuite les feuilles, enfin, à peu près sur la même ligne, les tiges nues et rameaux étêtés, et les racines coupées à la hauteur du collet.

2° Dans les racines, la proportion de matières grasses qu'on peut extraire d'un même poids de plantes sèches décroît lentement, mais régulièrement, à mesure que la plante avance vers le terme de la maturité.

3° Le poids total de matières grasses contenues dans cette partie de la plante croît sensiblement jusqu'à la fin de la floraison, époque de son maximum, pour décroître ensuite jusqu'à la maturité.

4° Dans les tiges et rameaux étêtés, la proportion et le poids total des matières grasses suivent une marche tout à

fait semblable, c'est-à-dire que la proportion de matières grasses contenues dans un même poids constant de matière organique sèche décroît constamment et lentement, depuis la quinzaine qui précède la floraison jusqu'à l'époque de la maturité, tandis que le *poids total* des matières grasses contenues dans cette partie de la plante atteint, vers la fin de la floraison, un maximum auquel succède un décroissement continu jusqu'à la maturité.

5° Dans les sommités des rameaux, en y comprenant, suivant l'époque des observations, les fleurs ou les siliques portant leurs graines, la *proportion* de matières grasses contenue dans un poids donné de plantes sèches paraît diminuer d'une manière sensible vers la fin de la floraison, pour augmenter ensuite rapidement jusqu'à l'époque de la maturité.

6° Si, au lieu de comparer les poids de matières grasses contenues dans un poids constant de matière oganique sèche, on considère le poids total des matières grasses contenues dans un *nombre* déterminé de plantes, on trouve que ce poids augmente constamment, dans les sommités des rameaux, depuis l'apparition des fleurs jusqu'à la maturité de la graine.

7° La proportion de matières grasses contenue dans la feuille du colza ne varie pas sensiblement, pendant les deux ou trois derniers mois d'existence de la plante, tant que les feuilles sont abondantes, aussi longtemps que ces organes fonctionnent d'une manière active et efficace.

8° Lorsque les feuilles, devenues jaunes, se détachent spontanément de la plante, la proportion de matières grasses qui s'y trouve paraît atteindre une limite constante plus faible d'environ 9 pour 100 que dans les feuilles actives.

9° Les feuilles sont les seules parties de la plante dans lesquelles il m'ait été donné d'observer cette constance de richesse en matières grasses, du moins en nous pla-

çant dans les conditions que j'ai eu soin de définir précédemment.

10° Si, dans la plante entière, on fait la part de chacune des subdivisions, on trouve que la partie aliquote de matières grasses imputable aux feuilles actives peut s'élever jusqu'aux trois quarts quinze jours avant la floraison; qu'elle atteint encore la moitié environ au moment où la plante est en pleine fleur; mais que cette aliquote diminue rapidement ensuite, parce que le poids des feuilles est une partie de moins en moins considérable du poids total de la plante.

11° La partie aliquote de matières grasses imputable aux sommités des rameaux représente à peine $\frac{1}{9}$ quinze jours avant la floraison; elle atteint le chiffre d'environ 50 pour 100 quand la floraison est terminée; elle peut dépasser 98 pour 100 au moment de la maturité.

12° Jusqu'à la fin de la floraison, la proportion moyenne de matières grasses contenue dans un poids déterminé de plantes considérées dans leur entier ne subit que des variations peu importantes; mais elle augmente ensuite rapidement jusqu'à la maturité.

13° C'est après la formation de la graine surtout que paraît se faire avec une grande activité l'élaboration de la matière grasse; la production de chaque jour, pendant les deux dernières semaines, est environ *quatre-vingt-dix-neuf fois* plus considérable que pendant la quinzaine qui précède la floraison.

14° Le javelage, c'est-à-dire la dessiccation spontanée en javelles à l'air libre, ne paraît avoir aucune influence bien marquée sur la richesse en matière grasse des différentes parties de la plante; du moins, il ne m'a pas été possible de constater dans cette plante, qui contient encore les quatre cinquièmes de son poids d'eau quand on en fait la récolte, un indice positif de transport de matières grasses

de la tige ou des rameaux vers les sommités qui portent les siliques.

J'avais déjà constaté, dans mes études antérieures, un résultat semblable en ce qui concerne les phosphates et les principes azotés.

Si, comme on le croit généralement, le javelage améliore la qualité de la graine au point de vue industriel, il ne paraît exercer aucune influence bien évidente sur sa richesse en matières grasses.

Nous ne terminerons pas ce travail sans signaler à l'attention des chimistes et des physiologistes certains résultats qui nous ont paru mériter une mention toute spéciale.

La marche comparative de l'assimilation de l'azote et de l'acide phosphorique, et la production des matières grasses, est assez peu différente dans les racines pendant les trois mois qui précèdent la récolte.

Cette marche est encore plus uniforme dans les tiges étêtées, dépouillées de leurs feuilles.

En un mot, les variations de la matière grasse paraissent correspondre, aux mêmes époques, dans les tiges surtout, à des variations de même ordre et dans le même sens, pour les phosphates et pour les matières azotées. Un fait du même genre se trouve mis en évidence quand on compare, dans la graine, les proportions d'azote et d'acide phosphorique correspondant aux mêmes époques.

Il paraît donc exister, entre l'azote et le phosphore, dans l'organisme de la plante qui nous occupe, d'intimes rapports qui mériteraient d'être approfondis pour en étudier les lois dans le règne végétal, ou du moins dans quelques-unes des plantes usuelles principales. La diminution simultanée du poids total des matières grasses, des phosphates et des matières azotées que renfermaient les racines et les tiges, à partir du moment où la plante est complétement défleurie, malgré l'accroissement de poids qu'éprouvent

encore ces parties de la plante, me paraît encore un des faits les plus propres à mettre en évidence un transport actif de ces matières, et surtout des substances minérales, des parties moyennes ou inférieures de la plante vers la partie supérieure pendant toute la durée de la végétation.

Un examen plus détaillé des différentes séries de résultats conduirait à beaucoup d'autres remarques particulières; nous nous bornerons à quelques citations auxquelles nous n'attachons toutefois qu'une importance secondaire.

Par exemple, deux mois avant la récolte, dans les expériences de 1859, il se trouvait sensiblement la même quantité totale d'azote dans les tiges nues et étêtées, dans les feuilles vertes et actives, et dans les sommités munies de leurs fleurs et de leurs siliques. On peut faire une remarque semblable au sujet de la chaux, dans les mêmes parties de la plante un mois plus tard, c'est-à-dire environ un mois avant la récolte.

En somme, pour revenir à l'objet principal de ces nouvelles études, le travail un peu trop sommaire peut-être dont je soumets aujourd'hui les résultats aux méditations des physiologistes me semble devoir fournir des indications nouvelles sur la répartition des matières grasses dans les différentes parties de la plante sur laquelle ont porté mes observations; il peut même, en faisant, à différentes époques, une sorte d'inventaire de ces matières, donner une idée de la rapidité du travail d'élaboration, mais il ne permet pas encore de prononcer d'une manière certaine sur le siége de cette curieuse élaboration.

RECHERCHES
sur les propriétés optiques développées dans les corps transparents par l'action du magnétisme;

PAR M. VERDET.

QUATRIÈME PARTIE (1).

DE LA DISPERSION DES PLANS DE POLARISATION DES RAYONS DE DIVERSES COULEURS.

§ I. — *Historique.*

On sait que les corps transparents soumis à l'influence du magnétisme exercent sur les rayons polarisés de diverses couleurs une action inégale, qui augmente à mesure que la longueur d'ondulation diminue. Les plans de polarisation des divers éléments d'un faisceau de lumière blanche primitivement polarisé se trouvent ainsi dispersés sur une étendue angulaire très-sensible, toutes les fois que la déviation de l'un d'entre eux atteint quelques degrés, et par conséquent à toute position de la section principale de l'analyseur qui n'approche pas trop d'être perpendiculaire à la direction moyenne de ces plans de polarisation correspond une coloration marquée de l'image extraordinaire, rapidement variable avec l'azimut. Le changement continu des teintes rappelle celui qui

---

(1) *Voyez* les trois premières parties de ces *Recherches* dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 370; t. XLIII, p. 37, et t. LII, p. 129. Les principaux résultats contenus dans cette quatrième partie ont été indiqués dans deux Notes insérées aux *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* (séances du 6 avril et du 19 octobre 1863). Les observations relatives à l'acide tartrique avaient été communiquées dès 1860 à l'Association britannique pour l'avancement des sciences, réunie à Oxford; le XXXe Rapport de cette Société en a publié un résumé très-sommaire.

s'observe quand les rayons polarisés ont traversé une plaque de quartz perpendiculaire à l'axe ou une colonne d'essence de térébenthine; il y a, dans l'un et dans l'autre cas, une teinte *sensible*, qui présente les mêmes caractères spéciaux et qui peut servir aux mêmes usages. Ces analogies évidentes n'ont pas échappé aux nombreux observateurs qui depuis dix-sept ans ont répété l'expérience fondamentale de M. Faraday; mais les questions délicates qu'elles soulèvent naturellement ont été jusqu'ici à peine abordées.

Deux citations assez courtes feront connaître tout ce qui a été tenté sur ce sujet.

Dans un Mémoire de M. Edmond Becquerel ayant pour titre : *Expériences concernant l'action du magnétisme sur tous les corps*, qui a été publié quelques mois après que la découverte de M. Faraday a été connue en France (1), on rencontre le passage suivant :

« Quand on observe la rotation [magnétique] d'une substance et que l'on tourne le prisme oculaire, on observe successivement une série de couleurs qui sont dues à l'ensemble des rayons qui n'ont pas été éteints par cette position du prisme, et, après avoir passé le bleu, on arrive à une teinte violet-indigo, que M. Biot a nommée *teinte de passage*. Cette teinte, par le mouvement du prisme oculaire à droite ou à gauche, passe au rouge ou au bleu, ce ce qui la rend facile à apercevoir; lorsqu'on l'a obtenue, et l'on ne se trompe pas d'un demi-degré sur sa valeur, on est sûr que l'angle dont on a tourné le prisme depuis sa position primitive correspond à la rotation de la teinte complémentaire ou du jaune moyen de la portion la plus lumineuse du spectre. Après avoir déterminé la rotation du verre pesant par suite de l'action du magnétisme, soit 16 degrés, on prépare, d'après la méthode indiquée par M. Biot, un

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVII, p. 442. J'ai ajouté entre crochets [ ] quelques mots utiles à l'intelligence de la citation.

tube d'eau sucrée qui ait la même rotation que celle de ce verre. Si l'on place ce tube entre l'oculaire et l'électro-aimant et que l'on fasse passer le courant successivement dans les deux sens, le verre est influencé; on n'observe aucun effet lorsque les rotations sont inverses, mais on a une rotation double quand elles agissent dans le même sens. Dans le premier cas on ne voit plus de couleur; dans le second la rotation est de 32 degrés.

» Ces résultats montrent donc que l'effet produit par l'action du magnétisme est une rotation du plan de polarisation, et que pour les différents rayons simples la loi est sensiblement la même que celle qui a été donnée par M. Biot pour le quartz, le sucre, etc. [la loi de la raison réciproque du carré des longueurs d'onde]. »

D'un autre côté, M. Wiedemann a publié en 1851 des expériences sur le pouvoir rotatoire magnétique du sulfure de carbone (1), qui ne sont guère favorables à la conclusion générale de M. Edmond Becquerel. Si l'on prend en effet pour unité la rotation correspondante au rayon défini par la raie E de Fraunhofer, les rotations correspondantes aux rayons définis par les autres raies principales du spectre se trouvent représentées, suivant ces expériences, par les nombres suivants (2) :

C	D	E	*b*	F	G
0,528	0,744	1,000	1,055	1,186	1,651

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. LXXXII, p. 215, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIV, p. 121.

(2) Dans l'extrait du Mémoire de M. Wiedemann, que j'ai inséré au t. XXXIV de la 3e série de ces *Annales*, on ne trouvera pas les nombres qui m'ont servi à calculer ce tableau et qui sont ceux que donne l'auteur pour exprimer le résultat moyen de l'ensemble de ses observations. Par suite d'une inadvertance que j'ai peine à m'expliquer, je me suis borné à reproduire, à la page 123, le tableau des données immédiates de quelques expériences, et je n'ai même pas indiqué exactement la signification des nombres inscrits dans ce tableau. La deuxième et la troisième colonne devraient porter en tête, au lieu des lettres C et D, les lettres D et E. La première, la quatrième et la cinquième colonne sont seules exactement désignées.

La loi de la raison réciproque des carrés des longueurs d'onde aurait donné un tout autre système de valeurs, savoir :

C	D	E	b	F	G
0,642	0,798	1,000	»	1,180	1,503

Si la loi du phénomène eût été exactement pareille à la loi des rotations produites par une colonne d'eau sucrée, M. Wiedemann aurait dû obtenir la série de valeurs

C	D	E	b	F
0,625	0,785	1,000	1,037	1,187

qui se déduit des observations publiées par M. Arndtsen, dans le tome LIV de ces *Annales.*

La dispersion des plans de polarisation ne paraît pas, d'après ces données, suivre à beaucoup près la même loi dans le sulfure de carbone et dans le verre pesant. Il n'y a d'ailleurs aucune raison pour attribuer à l'une des lois plus de généralité qu'à l'autre, ou plutôt il y a des motifs sérieux de douter de l'exactitude des deux séries d'expériences dont on vient de rappeler les résultats; car on peut estimer d'une part que M. Wiedemann a toujours mesuré des rotations beaucoup trop petites, et d'autre part que M. Edmond Becquerel ne s'est pas placé dans les conditions les plus propres à manifester la loi vraie des phénomènes. M. Wiedemann ne paraît pas avoir observé de rotations supérieures à 1°,5 pour la raie D, à 2°,2 pour la raie E, à 2°,5 pour la raie F, et chacun des nombres qu'il rapporte étant déduit de deux lectures qui ne sont individuellement certaines qu'à $\frac{1}{10}$ ou $\frac{1}{12}$ de degré près, on voit de quelles erreurs relatives ils peuvent être affectés. M. Edmond Becquerel, en opposant l'une à l'autre les actions d'un fragment de verre pesant et d'une colonne d'eau sucrée, qui imprimaient des rotations égales et contraires aux plans de polarisation des rayons moyens du spectre, a évidemment réduit à la moindre valeur possible la différence

moyenne des deux rotations relatives à une couleur quelconque. Quand bien même les lois des deux ordres de phénomènes auraient été totalement différentes, l'image extraordinaire observée par M. Becquerel, entièrement privée des rayons jaunes moyens, c'est-à-dire des rayons les plus intenses du spectre, n'aurait contenu que les rayons les plus faibles, réduits eux-mêmes à une très-petite fraction de leur intensité primitive ; et comme cette intensité n'était pas celle de la lumière solaire directe, mais celle de la lumière des nuées, l'effet sensible n'aurait pu se distinguer de l'obscurité absolue (1).

J'ai donc pensé qu'il importait d'étudier la question à nouveau, en s'attachant à varier la nature des corps soumis à l'expérience et surtout à augmenter la grandeur des phé-

---

(1) Qu'on suppose, par exemple, que la rotation produite par le verre pesant soit réciproque à la simple longueur d'ondulation, la rotation produite par l'eau sucrée étant sensiblement réciproque au carré de cette longueur, ces deux corps auront, dans l'expérience de M. Edmond Becquerel, imprimé les déviations suivantes aux plans de polarisation des rayons de diverses couleurs (*) :

	Rouge	Orangé.	Jaune.	Vert.	Bleu.	Indigo.	Violet.
	°	°	°	°	°	°	°
Verre pesant..	14,2	15,1	16,0	17,2	18,6	19,6	20,8
Eau sucrée....	12,6	14,3	16,0	18,5	21,5	24,1	26,5

Les deux actions s'exerçant à la fois et en sens contraire, les divers plans de polarisation auront été distribués dans les azimuts suivants :

Rouge.	Orangé.	Jaune.	Vert.	Bleu.	Indigo.	Violet.
°	°	°	°	°	°	°
−1,6	−0,8	0,0	+1,3	+2,9	+4,5	+5,7

La section principale de l'analyseur étant placée dans l'azimut zéro, on aura eu dans l'image extraordinaire les fractions suivantes des intensités originaires des divers éléments de la lumière blanche :

Rouge.	Orangé.	Jaune.	Vert.	Bleu.	Indigo.	Violet.
0,0009	0,0002	0,0000	0,0008	0,0026	0,0090	0,0099

et l'ensemble de ces fractions ne produisant sur l'œil qu'un effet insensible, on n'aura pas été averti de l'énorme différence existant entre les deux lois.

(*) J'ai calculé ces déviations en attribuant aux longueurs d'ondulation des diverses couleurs moyennes les valeurs qui se déduisent des expériences de Newton sur les anneaux colorés.

nomènes observés relativement aux erreurs inévitables des mesures. Deux raisons m'ont particulièrement encouragé à entreprendre cette recherche. D'abord, des considérations qui seront développées plus loin m'indiquaient que si la dispersion des plans de polarisation était soumise à quelque loi simple et générale, il serait possible d'en déduire la forme que prennent les équations différentielles du mouvement de l'éther, lorsque le corps où il est contenu est influencé par les forces magnétiques; j'espérais ainsi faire avec sûreté un premier pas dans la voie qui peut mener à découvrir la théorie des phénomènes. En outre, il ne me semblait pas moins intéressant de contrôler par des épreuves décisives une loi énoncée par M. Wiedemann dans le Mémoire cité plus haut, et de savoir s'il était vrai en général que le pouvoir rotatoire propre d'une substance *active* et son pouvoir rotatoire magnétique fussent pour les diverses couleurs proportionnels l'un à l'autre; on sait que les expériences de M. Wiedemann paraissent établir cette proportionnalité dans le cas particulier de l'essence de térébenthine.

§ II. — *Méthodes d'observation.*

J'ai fait bien des essais préparatoires avant d'arrêter définitivement la forme de mes expériences et d'obtenir des résultats dignes d'être publiés. Il ne sera peut-être pas inutile de dire quelques mots de mes tâtonnements.

Dans mes précédentes recherches, l'emploi de la lumière homogène indigo et l'observation de la teinte de passage m'avaient fourni des mesures à peu près égales en exactitude. Aussi ai-je cru pendant quelque temps qu'il me serait possible d'appliquer mes anciens appareils à mes nouvelles études, en n'apportant au procédé expérimental que des modifications secondaires, destinées à faire arriver successivement sur le polariseur des rayons homogènes de natures diverses. J'ai d'abord cherché s'il ne suffirait pas

d'interposer tour à tour sur le trajet de la lumière un certain nombre d'absorbants monochromatiques convenablement choisis. Parmi les divers milieux qui sont généralement cités comme laissant passer sous une épaisseur médiocre une lumière sensiblement simple et d'une certaine intensité, les milieux suivants m'ont paru réellement jouir de cette propriété :

Pour la lumière *orangée,* le sulfocyanure de potassium en dissolution aqueuse;

Pour la lumière *jaune,* le mélange d'une dissolution de sulfate de nickel avec une dissolution de bichromate de potasse;

Pour la lumière *verte*, le sulfate de cuivre dissous dans le carbonate d'ammoniaque et mélangé de bichromate de potasse;

Pour la lumière *bleue,* le bleu de Prusse dissous ou plutôt émulsionné dans l'eau.

En ajoutant à ces divers milieux le verre rouge et le sulfate de cuivre dissous dans le carbonate d'ammoniaque qui ne laisse passer que les rayons indigo, il eût été aisé de mesurer avec une assez grande précision la rotation magnétique du plan de polarisation pour six espèces de lumières passablement homogènes. Mais la difficulté de mesurer et même de *définir* les longueurs d'ondulation correspondantes m'a semblé telle, que j'ai abandonné ce procédé expérimental après un petit nombre d'essais.

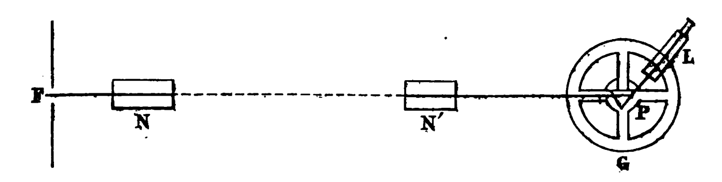
Je n'ai pas été plus heureux lorsque j'ai pensé à isoler par un diaphragme d'étroites portions d'un spectre pur et à soumettre aux épreuves ordinaires les faisceaux lumineux ainsi limités, en les définissant d'ailleurs d'une manière rigoureuse par la coïncidence du milieu du diaphragme avec l'une des raies principales de Fraunhofer. Le faisceau lumineux a toujours manqué de l'intensité nécessaire aux observations, dès que je me suis écarté de la région moyenne du spectre. Je n'ai pu remédier à cet inconvé

nient qu'en élargissant la fente par où la lumière pénétrait dans la chambre obscure, au point de rendre invisibles la plupart des raies du spectre, et le faisceau isolé par le diaphragme s'est alors trouvé si peu homogène, qu'il a été impossible de l'éteindre complétement dans aucune position de l'analyseur.

La méthode générale d'observation de MM. Fizeau et Foucault m'a seule donné des résultats satisfaisants. Je l'ai d'abord appliquée à peu près de la même manière que M. Wiedemann. Sur le trajet du faisceau solaire réfléchi par un héliostat j'ai placé successivement :

1° Une fente verticale étroite F;

2° Un prisme de Nicol polariseur N, monté dans un tube de cuivre portant à ses extrémités deux diaphragmes circulaires de 8 millimètres de diamètre;



3° L'appareil électro-magnétique, qui n'a pas été le même dans toutes les expériences et que par cette raison on n'a pas représenté sur la figure;

4° Un prisme de Nicol analyseur N', monté au centre d'un cercle mobile dans l'intérieur d'un cercle fixe, de manière à donner la minute par la combinaison de la graduation du cercle fixe avec le vernier du cercle mobile (1);

5° Un prisme à sulfure de carbone P, de 60 degrés d'angle réfringent, posé sur la platine centrale d'un goniomètre

(1) C'était l'instrument analyseur décrit dans la première partie de mes Recherches (*voyez* le tome XLI de ces *Annales*, p. 380), dont j'avais retiré la lunette pour la remplacer par un prisme de Nicol monté dans un manchon en cuivre.

ordinaire de Babinet G débarrassé de son collimateur et conservant seulement la lunette mobile L.

Le chemin total parcouru par les rayons lumineux depuis la fente jusqu'à la lunette L était d'environ $1^m,70$. Malgré cette faible distance, lorsque le prisme P était dans la position du minimum de déviation, la lunette exactement mise au point, et que *la totalité du faisceau transmis par les appareils magnétiques arrivait sur l'analyseur et sur le prisme*, on apercevait un spectre bien net où les raies principales de Fraunhofer étaient parfaitement visibles. Lorsque la troisième condition n'était pas satisfaite, le spectre était, pour des raisons assez évidentes, toujours plus ou moins baveux et estompé sur ses bords, et la précision des observations pouvait souffrir notablement de ce défaut. Avec la quantité de lumière que laissait passer la fente F, l'usage d'une lunette de grossissement assez faible m'a paru plutôt un avantage qu'un inconvénient. La lunette que j'ai presque constamment employée avait (pour ma vue, et relativement à des objets éloignés de $1^m,70$) un grossissement de 5 diamètres seulement; des grossissements de 20 à 25 diamètres, que j'ai quelquefois essayés, m'ont fait voir un plus grand nombre de raies, mais en diminuant l'éclat apparent du spectre ils ont rendu les observations beaucoup moins sûres.

On sait d'ailleurs que la méthode de MM. Fizeau et Foucault consiste à faire tourner le prisme de Nicol analyseur jusqu'à ce que, sa section principale coïncidant avec le plan de polarisation d'un ou plusieurs rayons élémentaires, il apparaisse dans le spectre une ou plusieurs bandes noires à la place de ces rayons, et à observer exactement la position de ces bandes. Pour mesurer la rotation imprimée par les forces magnétiques au plan de polarisation d'un rayon de longueur d'ondulation définie, j'ai donc fait coïncider d'abord le fil vertical du réticule de la lunette avec la raie de Fraunhofer qui caractérise cette longueur

d'onde; ensuite, par le mouvement de l'analyseur, j'ai amené sur ce fil lui-même le milieu d'une des bandes obscures dont je viens de parler; enfin j'ai fait disparaître la coïncidence en changeant le sens du courant, et je l'ai rétablie par le déplacement de l'analyseur. Ce dernier déplacement a été évidemment le double de la rotation que je cherchais.

Les plans de polarisation des rayons de diverses couleurs n'étant en général dispersés par les forces magnétiques que dans une assez petite étendue angulaire, on ne peut éteindre complétement un rayon à l'aide de l'analyseur sans beaucoup affaiblir l'intensité des autres; le spectre ne contient donc jamais qu'une seule bande noire, presque toujours si large, qu'il n'est pas possible de viser en son milieu avec quelque exactitude. On peut, comme l'a montré M. Wiedemann, écarter cette difficulté en introduisant sur le trajet de la lumière une substance *active* par elle-même, dont la rotation est tour à tour augmentée et diminuée par la rotation magnétique, suivant la direction de celle-ci; il faut seulement choisir cette rotation auxiliaire de telle manière, que le déplacement de la bande noire ne suive pas trop lentement celui de l'analyseur (1). J'ai fait usage tantôt d'une colonne d'eau sucrée donnant à la teinte de passage une déviation d'environ 25 degrés, tantôt d'une plaque de quartz perpendiculaire à l'axe et d'un millimètre d'épaisseur, produisant par conséquent à peu près le même effet. La plaque de quartz est d'un emploi plus commode

(1) Il est évident, en effet, que si la bande noire se rétrécit à mesure qu'augmente la différence des rotations des rayons de diverses réfrangibilités, il devient en même temps nécessaire de faire tourner l'analyseur d'un angle plus considérable pour faire parcourir à cette bande une portion donnée du spectre. L'addition d'une rotation auxiliaire à la rotation magnétique produit donc deux effets opposés, dont l'un favorise et l'autre contrarie l'exactitude des observations. Il y a, ainsi que l'a remarqué M. Wiedemann, un certain milieu à choisir, qui dépend des conditions particulières de l'expérience et même de l'individualité de l'observateur.

qu'une longue colonne d'eau sucrée, mais il importe qu'elle soit exactement perpendiculaire aux rayons lumineux; on arrive aisément à satisfaire cette condition, en cherchant par tâtonnement l'inclinaison de la plaque qui donne à la bande noire mobile le maximum de netteté.

J'ai exécuté, par ce procédé, les trois séries successives d'expériences dont j'ai réuni les résultats dans le tableau de la page 437, en les distinguant par les n^{os} I, II et III. J'ai uniquement opéré dans ces trois séries sur des liquides bien transparents, tant pour écarter les effets de la trempe presque inévitable des corps solides qu'à cause de l'intention où j'étais en commençant ce travail de mesurer les indices de réfraction des substances étudiées. Mais je n'ai pas toujours fait usage des mêmes appareils électro-magnétiques, et dans la troisième série j'ai modifié en quelques points la méthode optique d'observation.

Dans ma première série d'expériences, l'appareil électro-magnétique a été l'appareil ordinaire de Ruhmkorff, disposé comme il a été dit dans la troisième partie de ces Recherches (1) et mis en activité par le courant de vingt éléments de Bunsen. Les liquides étaient contenus dans la petite cuve de 44 millimètres de longueur, qui a été décrite dans mon premier Mémoire (*voyez* le tome XLI de ces *Annales*, p. 397). Les plaques de verre qui la fermaient exerçant sous l'influence magnétique une action très-sensible sur la lumière polarisée, il fallait avant tout déterminer exactement pour chacune

(1) Sur les extrémités des axes creux des deux bobines, qui sont les pièces principales de l'appareil, étaient vissées de petites armatures octogones (et non hexagones, comme on l'a imprimé par erreur dans le tome LII de ces *Annales*, p. 130), destinées à concentrer dans leur voisinage l'action de l'électro-aimant. Dans les appareils qu'il construit aujourd'hui, M. Ruhmkorff donne à ces armatures la forme circulaire. Ce changement n'est d'aucune importance, et je n'en ferais pas mention si je ne savais, par M. Ruhmkorff, que quelques-unes des personnes qui lui ont commandé des appareils depuis la publication de mon troisième Mémoire, lui ont demandé si j'avais eu quelque raison pour donner une forme polygonale à mes armatures.

des cinq raies C, D, E, F, G, qui se prêtent à des mesures, la valeur de la correction résultante. A cet effet, j'ai séparé les plaques de la cuve qu'elles fermaient, et les superposant l'une à l'autre, sans intermédiaire, je les ai placées entre les deux branches de l'électro-aimant rapprochées presque jusqu'à les toucher, pour déterminer, par les moyennes d'un grand nombre d'observations, les rapports des rotations correspondantes aux diverses raies. Il résulte des lois établies dans mon premier Mémoire que ces rapports sont indépendants de la grandeur de l'action magnétique, et par conséquent qu'ils n'ont pas dû changer lorsque les plaques ont été employées à fermer la cuve à liquides et placées entre les branches de l'électro-aimant dans les conditions habituelles des expériences. Pour apporter aux mesures de chaque jour les corrections nécessaires, il a donc suffi de déterminer au commencement et à la fin de chaque séance d'observations, et plus souvent s'il était nécessaire, l'action des plaques correspondante à une seule raie, par exemple à la raie E.

Malgré le soin que j'ai mis à cette recherche préliminaire, il est évident que les éléments de mes corrections ont dû rester affectés de certaines erreurs qui sont venues s'ajouter aux erreurs inévitables de chaque expérience. Aussi m'a-t-il semblé désirable de construire un appareil où l'influence perturbatrice des plaques de verre fût entièrement éliminée. J'y suis parvenu aisément en faisant construire une bobine de très-grandes dimensions dans l'intérieur de laquelle j'ai placé les liquides soumis à l'expérience, renfermés dans des tubes qui dépassaient de quelques centimètres les deux extrémités de la bobine. Cette bobine ne contenait pas moins de 125 kilogrammes de fil de cuivre de $2^{mm},6$ de diamètre recouvert de soie; sa longueur totale était de 390 millimètres, son diamètre intérieur était de 158 millimètres, son diamètre extérieur de 320 millimètres. Elle reposait par ses deux extrémités

sur un support solide en bois de chêne et donnait place dans son intérieur à un manchon annulaire en zinc, présentant sur chacune de ses bases une tubulure par où pénétrait la tige d'un thermomètre, portant en outre d'un côté et à la partie supérieure un tube à entonnoir, de l'autre côté et à l'extrémité inférieure un tube à robinet. On remplissait ce manchon d'eau froide avant l'expérience, et en renouvelant l'eau de temps à autre, ou même d'une manière continue, s'il était nécessaire, on resserrait entre des limites très-rapprochées l'élévation de température qui tend nécessairement à se produire dans la cavité intérieure d'une bobine dont le fil est échauffé par le passage d'un puissant courant voltaïque. Sans cette précaution, les résultats obtenus au commencement et à la fin d'une expérience de quelque durée n'auraient pas été réellement comparables (1). Le tube qui renfermait successivement les divers liquides était un long tube de verre de 600 millimètres de longueur, de 15 millimètres de diamètre intérieur, et à parois de 9 millimètres d'épaisseur, monté dans une enveloppe de laiton et fermé à ses deux extrémités par deux glaces non trempées de $4^{mm},8$ d'épaisseur que maintenaient des viroles à vis (2). Ses extrémités dépassant de plus d'un décimètre celles de la bobine, j'ai admis qu'on pouvait négliger le pouvoir rotatoire des plaques de verre terminales (3). Des supports particuliers, indépendants de la bobine électro-magnétique, le

(1) Des variations de température encore plus considérables ont dû se communiquer aux liquides placés sur l'appareil de Ruhmkorff, qui est entièrement métallique ; aussi n'ai-je rapporté, parmi les observations de ma première série, que celles qui sont relatives à l'essence de *Laurus cassia*, la forte coloration de ce liquide ne m'ayant pas permis de l'étudier dans un tube de 60 centimètres de longueur.

(2) Ce mode de fermeture était exactement pareil à celui des tubes plus courts que M. Duboscq joint aux saccharimètres qui sortent de ses ateliers. Il m'a paru plus commode qu'aucun autre et surtout plus propre à assurer l'uniformité de la pression exercée sur la périphérie des plaques de verre.

(3) *Voir* la note A à la fin du Mémoire.

soutenaient sur la table qui portait tous les appareils. Vingt éléments de Bunsen fournissaient le courant électrique.

C'est avec cet appareil qu'ont été exécutées ma deuxième et ma troisième série d'expériences. La deuxième série n'a différé en rien de la première quant au procédé optique; dans la troisième, j'ai eu soin de placer au devant de l'œil un verre rouge lorsque j'observais la raie C, et un verre bleu lorsque j'observais la raie G. Ces verres étant choisis de manière à éteindre, ou du moins à affaiblir beaucoup la portion la plus brillante du spectre, et à rendre l'intensité lumineuse à peu près uniforme dans le voisinage des raies observées, la bande noire mobile a dû s'étendre à peu près à la même distance des deux côtés du point où l'extinction était complète, de façon qu'en visant son milieu on a dû réellement viser la couleur dont le plan de polarisation était perpendiculaire à la section principale du prisme de Nicol analyseur (1). En outre, la suppression de la partie la plus brillante du spectre, qui, dans les observations de la première et de la deuxième série, était toujours demeurée visible dans le champ de la lunette, a rendu l'œil beaucoup plus sensible à la faible lumière existant des deux côtés de la bande mobile, et lui a permis de saisir avec moins d'incertitude la coïncidence de son milieu avec le fil vertical du réticule. Je me suis enfin attaché, dans cette troisième série, à déterminer chaque rotation par un plus grand nombre d'observations que dans

(1) Il est évident que si l'intensité lumineuse est rapidement variable dans une certaine région du spectre, lorsqu'on éteindra complétement un des rayons contenus dans cette région, l'obscurité apparente s'étendra plus loin du côté vers lequel l'intensité est décroissante que du côté opposé. Le milieu apparent de la bande obscure mobile sera donc très-sensiblement différent du point où l'extinction est complète, et il pourra résulter de ce défaut de coïncidence d'assez notables erreurs. On échapperait à cette difficulté en rétrécissant la bande mobile par l'usage d'une plaque de quartz auxiliaire plus épaisse; mais on a vu plus haut que cette modification des expériences diminue, pour d'autres causes, l'exactitude du procédé.

la deuxième ou la première, et surtout à répéter ces observations de manière à faire disparaître les erreurs accidentelles dues à un pointé inexact de la lunette sur les raies du spectre, aussi bien que les erreurs provenant d'une coïncidence imparfaite entre le fil vertical du réticule et le milieu de la bande obscure mobile. A cet effet, lorsque j'ai voulu mesurer le rapport des rotations correspondantes à deux raies données du spectre, la raie C, par exemple, et la raie E, j'ai exécuté le système suivant d'opérations. J'ai d'abord déterminé pour la raie E les deux azimuts de polarisation qui répondaient aux deux directions opposées du courant de la bobine; chacun de ces deux azimuts a été lui-même déduit de la moyenne d'au moins quatre et quelquefois d'un plus grand nombre de lectures. Leur différence m'a donné le double de la rotation correspondante à la raie E. Amenant ensuite le fil vertical de la lunette sur la raie C, j'ai répété les mêmes observations, et, revenant à la raie E, j'ai poursuivi l'expérience jusqu'à ce que j'eusse obtenu quatre mesures relatives à la raie C, intercalées entre cinq mesures correspondantes à la raie E. J'ai alors calculé le rapport des valeurs moyennes, et je me suis toujours assuré qu'il différait peu des rapports qu'on pouvait obtenir en comparant une mesure relative à C avec les mesures relatives à E qui l'avaient immédiatement précédée et suivie, ou *vice versâ*. Je ne crois pas inutile de reproduire les données entières d'une détermination de ce genre, se rapportant au sulfure de carbone. Ces données sont les azimuts de polarisation successivement observés pour la raie E et la raie C; dans chaque observation, la colonne de gauche contient les azimuts correspondants à une direction donnée du courant; la colonne de droite contient les azimuts correspondants à la direction contraire.

E_1		C_1		E_2		C_2	
258° 23'	240° 35'	264° 45'	254° 25'	258° 10'	240° 47'	264° 51'	254° 37'
258.13	240.43	264.50	254.25	258.12	240.51	265. 0	254.43
258.16	240.49	264.50	254.30	258.18	240.44	264.51	254.41
258.18	240.34	264.53	254.15	258.16	240.48	264.57	254.41

E_3		C_3		E_4		C_4	
258° 2'	240° 43'	264° 48'	254° 0'	258° 3'	240° 58'	264° 59'	254° 21'
258.15	240.52	264.47	254.27	258. 1	240.54	264.52	254.37
258.11	240.49	264.53	254.21	255. 2	240.57	264.55	254.45
258. 9	240.48	264.49	254.11	258.11	240.50	264.48	254.28

E_5	
257° 58'	240° 56'
257.56	240.58
257.59	241. 1
257.56	240.51

On déduit de là, pour la valeur probable du rapport des deux rotations,

$$\frac{\frac{1}{4}(C_1+C_2+C_3+C_4)}{\frac{1}{5}(E_1+E_2+E_3+E_4+E_5)} = 0{,}601,$$

et par les diverses combinaisons qu'on peut faire de trois expériences successives, une suite de valeurs comprises entre 0,590 et 0,613.

Malgré ces diverses précautions, je n'ai jamais été entièrement satisfait des mesures relatives aux raies C et G. Dans l'expérience dont je viens de donner tous les détails, la différence entre les lectures diverses d'un même azimut a atteint quelquefois 27 minutes pour la raie C, et on ne peut guère estimer inférieure à $\pm 10'$ la limite de l'erreur

dont peut être affectée la valeur mesurée du double de la rotation. En d'autres termes, il ne paraîtra pas que l'erreur *relative* dont cette quantité ait chance d'être affectée soit inférieure à $\frac{1}{80}$. Une erreur relative à peu près égale, correspondant à une erreur absolue beaucoup plus forte, serait manifeste dans les observations sur la raie G. Les nombres qui expriment l'erreur absolue demeurant les mêmes, ceux qui expriment l'erreur relative augmenteraient encore, si l'on considérait les autres substances étudiées, qui n'ont toutes qu'un pouvoir rotatoire magnétique inférieur à celui du sulfure de carbone. En outre l'aspect des phénomènes, une sorte d'arbitraire qui paraissait toujours subsister dans l'appréciation du milieu des bandes obscures correspondantes aux raies C et G, lors même que plusieurs observations consécutives semblaient s'accorder, me faisaient craindre l'influence de quelque erreur constante, peu considérable en valeur absolue, mais assez forte cependant pour affecter la solution des questions délicates qui seront discutées plus loin. Une nouvelle modification du procédé optique a donc été nécessaire.

Quatre circonstances m'avaient paru principalement influer d'une manière fâcheuse sur la précision ou la commodité des expériences.

D'abord, pour obtenir une bande obscure mobile ayant même largeur et même intensité sur toute la hauteur du spectre, il fallait donner à l'ajustement d'un appareil compliqué, où se trouvait un long tube plein d'un liquide très-réfringent, une perfection qui se conservait difficilement pendant la durée d'une expérience entière.

En second lieu, malgré l'usage du verre rouge ou du verre bleu, les deux bords de la bande obscure étaient loin d'offrir le même aspect, lorsqu'on approchait de la raie C ou de la raie G, le spectre étant bien pur. En accroissant l'intensité du spectre par un élargissement de la fente initiale, on parvenait bien à donner à la bande deux bords également

tranchés, mais il est clair qu'en sacrifiant ainsi l'homogénéité de la lumière, on ne savait plus si les observations se rapportaient réellement à la raie qu'on voulait étudier.

Troisièmement, l'artifice emprunté à M. Wiedemann, qui consistait à accroître la grandeur des rotations par l'addition d'une plaque de quartz ou d'une colonne d'eau sucrée auxiliaire, conduisait à mesurer successivement la somme et la différence de deux rotations, c'est-à-dire à observer pour une même raie du spectre une bande obscure correspondant tour à tour à des rotations totales quelquefois très-différentes entre elles, et offrant par conséquent dans les deux cas un aspect très-dissemblable. On manquait ainsi à l'une des règles essentielles de toute méthode précise, qui est de ramener, autant que possible, toute évaluation numérique à la différence de deux observations faites dans des conditions identiques (1).

Quatrièmement enfin, le grand nombre des observations nécessaires à l'élimination des erreurs accidentelles obligeait souvent à prolonger les expériences jusqu'au moment où, l'énergie de la pile étant devenue assez rapidement décroissante, l'emploi des déterminations alternées n'était plus une garantie suffisante d'exactitude.

Le premier de ces inconvénients a disparu de lui-même lorsque j'ai supprimé la fente F dont le prisme polariseur était précédé, pour recevoir le faisceau transmis par l'analyseur sur la fente d'un collimateur, suivi lui-même d'un

(1) L'artifice de M. Wiedemann ne me paraît, pour les raisons qu'on vient de lire, tout à fait exact que lorsque la rotation à mesurer est petite par rapport à la rotation auxiliaire, et par conséquent très-petite en valeur absolue, c'est-à-dire dans des conditions où il est absolument indispensable d'éliminer l'influence des erreurs accidentelles par une réitération très-multipliée des observations. Une telle réitération est facile lorsqu'il s'agit, comme dans les expériences de M. Arndtsen sur l'acide malique, de mesurer le pouvoir rotatoire d'une substance active. Elle est impossible lorsque la substance étudiée reçoit son pouvoir rotatoire de l'action d'une force aussi peu constante que l'est celle d'un courant voltaïque de quelque puissance.

prisme et d'une lunette. Il m'a été facile d'obtenir un éclairement tout à fait uniforme de la fente très-étroite et de faible hauteur que portait le collimateur, et de déterminer sur le spectre horizontal que j'observais la production d'une bande noire verticale, parfaitement identique à elle-même dans toute sa hauteur. En même temps j'ai compensé l'extrême étroitesse que doit avoir la fente d'un collimateur, en concentrant sur cette fente au moyen d'une lentille tout le faisceau transmis par l'analyseur, ou en substituant à la fente le foyer linéaire d'une lentille cylindrique à court foyer, convenablement placée par rapport à la lentille du collimateur; l'éclat du spectre est ainsi devenu tel, que les mesures relatives aux raies C et G se sont trouvées tout aussi faciles et aussi exactes que les mesures relatives aux raies D, E et F; l'usage d'une rotation auxiliaire a même été rendu inutile, dès que la rotation magnétique du plan de polarisation correspondante à la raie E a atteint 8 à 10 degrés. Les trois premiers inconvénients que je viens de signaler ont été ainsi écartés en même temps. Je parlerai tout à l'heure du quatrième.

Les dimensions du collimateur, le pouvoir dispersif du prisme qui fournit le spectre, et le grossissement de la lunette qui sert à l'observer, ne sont évidemment pas indifférents à la perfection des observations. Les deux derniers éléments exercent une double influence. Plus, en effet, on augmente la dispersion du prisme et la puissance de la lunette, plus le spectre a de pureté, mais aussi moins il est intense. Il se produit donc deux effets opposés, que l'observateur doit chercher à compenser l'un avec l'autre de la manière la plus favorable. L'appareil qui m'a donné les meilleurs résultats se composait : 1° d'une lentille cylindrique en verre ordinaire, de 12 millimètres de largeur et de 1 centimètre de foyer; 2° d'une lentille collimatrice d'environ 24 centimètres de foyer; 3° d'un prisme de flint de 60 degrés d'angle réfringent; 4° d'une lunette grossissant

six fois seulement, munie en son foyer d'un diaphragme étroit qui éliminait les parties médianes et brillantes du spectre, lorsqu'on en observait les extrémités (1). Les mesures qu'il m'a servi à effectuer ont constitué ma quatrième série d'expériences.

Pour corriger sûrement, dans cette quatrième série, l'influence perturbatrice des variations du courant de la bobine, j'en ai mesuré l'intensité avant et après chaque mesure de rotation, en faisant agir directement la bobine elle-même sur un barreau aimanté très-éloigné, dont la très-petite déviation était mesurée à l'aide d'une règle divisée et d'un miroir, suivant la méthode de MM. Gauss et Weber, et j'ai comparé la rotation observée à la moyenne de ces intensités (2). J'ai pu ainsi me dispenser de cette répétition multipliée des mesures qui avait rendu si pénibles les expériences de la troisième série sans leur donner toute l'exactitude que je cherchais.

Enfin, dans ces dernières expériences, le nombre des éléments de la pile a été porté à trente et quelquefois à quarante éléments.

§ III. — *Résultats des expériences.*

Je reproduirai d'abord, en y ajoutant quelques indications sur la nature des substances étudiées, le tableau déjà publié dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie*

(1) Cet appareil n'était autre chose qu'un des spectroscopes que construit M. Duboscq pour l'usage courant des laboratoires de chimie, dont la fente étroite avait été remplacée par le foyer linéaire d'une lentille cylindrique. M. Gernez s'en était servi avant moi dans ses recherches sur le pouvoir rotatoire de la vapeur des liquides actifs. J'avais obtenu des résultats un peu moins exacts, mais déjà fort supérieurs à ceux des trois premières séries d'expériences, avec un grand goniomètre de Babinet, construit par M. Brunner, dont la lunette grossissait vingt-deux fois, en concentrant, par une lentille d'un décimètre de foyer, le faisceau analysé sur la fente du collimateur, et produisant le spectre à l'aide d'un prisme de flint de 20 degrés d'angle seulement.

(2) *Voir* la note B à la fin du Mémoire.

des Sciences (séance du 6 avril 1863), où se trouvent réunis les résultats des expériences des trois premières séries, qui, par l'accord des déterminations individuelles, m'ont paru le plus dignes de confiance. Bien que ces résultats ne soient pas tout à fait définitifs, ils m'ont permis d'importantes conclusions générales, auxquelles je n'ai rien à changer.

On pourra remarquer dans ce tableau l'indication d'un certain nombre de liquides, tels que la créosote du commerce et diverses essences, dont la nature est assez mal définie et qu'il ne serait pas très-facile de se procurer deux fois dans un état identique. Ne cherchant plus en effet de relation entre la nature chimique des corps et leur action sur la lumière, j'ai choisi la plupart des liquides étudiés uniquement à cause de la grandeur de leur pouvoir rotatoire magnétique, et j'ai été ainsi conduit à expérimenter sur quelques liquides très-réfringents d'origine organique, que j'ai simplement pris dans le commerce, sans travailler à les purifier ou même à les définir bien exactement. J'en ai seulement déterminé le point d'ébullition sous la pression atmosphérique, afin de m'assurer qu'ils ne différaient pas trop du liquide pur désigné sous le même nom dans les Traités de Chimie; quelquefois je les ai entièrement distillés, afin de diminuer la coloration qu'ils pouvaient offrir, par suite de la présence de quelque matière étrangère moins volatile.

Les premières colonnes du tableau contiennent, pour les divers liquides étudiés, les valeurs *relatives* des rotations correspondantes aux raies C, D, E, F, G, la rotation correspondante à la raie E étant constamment prise pour unité (1). Dans la septième colonne, marquée R, est indiquée la moyenne des valeurs *absolues* du double de la rota-

---

(1) J'ai choisi la raie E pour terme constant de comparaison, à cause de la précision que peuvent atteindre les observations dans la région du spectre qu'elle occupe. L'erreur qui s'ajoute, dans le calcul des valeurs relatives, à l'erreur des valeurs absolues, a été ainsi rendue la plus petite possible.

tion correspondante à la raie E (1); la huitième, marquée N, fait connaître la série d'expériences à laquelle appartiennent les déterminations rapportées dans les colonnes précédentes; la neuvième renferme les observations auxquelles chaque expérience peut donner lieu. Enfin, en tête du tableau, j'ai placé la suite des nombres qu'on aurait dû observer si la loi des phénomènes avait été rigoureusement la loi de la raison réciproque du carré des longueurs d'ondulation.

(1) Ces valeurs ne sont mentionnées que pour faire juger de la grandeur des phénomènes observés, car elles ne se rapportent pas à une intensité constante du courant ou des forces magnétiques.

DÉSIGNATION DES SUBSTANCES.	C.	D.	E.	F.	G.	R.	N.	OBSERVATIONS (*).
Loi de la raison réciproque du carré des longueurs d'onde.	0,64	0,80	1,00	1,18	1,50	° '		
Eau distillée	0,63	0,79	1,00	1,19	1,56	5.44	III.	
Dissolution de chlorure de calcium	0,61	0,80	1,00	1,19	1,54	7.16	II.	Dissolution contenant 15,2 parties de chlorure de calcium et 84,8 parties d'eau; densité à zéro : 1,064.
Dissolution de chlorure de zinc	0,61	0,78	1,00	1,19	1,61	10.23	III.	Dissolution contenant 47,1 parties de chlorure de zinc et 52,9 parties d'eau; densité à zéro : 1,564.
Dissolution de protochlorure d'étain	"	0,78	1,00	1,20	1,59	7.23	II.	Dissolution contenant 13,5 parties de perchlorure d'étain et 86,5 parties d'eau; densité à zéro : 1,127.
Essence d'amandes amères	0,61	0,78	1,00	1,21	"	11.31	II.	Bouillant vers 180 degrés (**).
Essence d'anis	0,58	0,75	1,00	1,25	"	13.44	III.	Bouillant vers 230 degrés.
Sulfure de carbone	0,60	0,77	1,00	1,22	1,65	17.41	III.	
Créosote du commerce	0,60	0,76	1,00	1,23	1,70	13.26	III.	Ce liquide, vendu dans le commerce sous le nom de *créosote rectifiée*, commençait à bouillir vers 177 degrés et distillait presque en entier vers 188 degrés; il était donc probablement formé pour la plus grande part d'acide phénique. Néanmoins il ne se prenait en masse solide que par un froid de — 24 degrés. D'ailleurs, bien que sa limpidité fût d'abord parfaite, lorsqu'il avait été soumis pendant quelque temps à la lumière solaire, il se colorait assez fortement et absorbait avec une grande énergie l'extrémité la plus réfrangible du spectre. C'était donc en définitive un acide phénique assez impur, et j'ai cru devoir en conséquence continuer à le désigner par l'expression de *créosote du commerce*.
Essence de *Laurus cassia*	0,60	0,75	1,00	1,23	"	10.42	I.	C'est l'essence connue dans le commerce sous le nom d'*essence de cannelle de Chine;* fortement colorée en brun, même après qu'on l'a distillée sur du sodium, elle ne peut être employée que sous une faible épaisseur.

(*) Les expériences rapportées dans ce tableau ont toutes été faites à des températures comprises entre 20 et 30 degrés et dans des conditions telles, que pendant la durée d'une même expérience la température ne variât pas de plus de 4 à 5 degrés. Pour l'essence de *Laurus cassia* seulement, cette limite de variation a été dépassée.

(**) Par cette indication et les indications analogues inscrites dans ce tableau, j'entends qu'un thermomètre dont le réservoir est plongé dans le liquide bouillant et dont la tige se trouve presque tout entière à l'extérieur accuse telle ou telle température. Voulant simplement reconnaître si les liquides employés ne différaient pas trop des liquides de même nom considérés comme purs par les chimistes qui en avaient fait l'objet spécial de leurs études, j'ai pu me contenter du procédé très-imparfait qui est en usage dans les laboratoires de chimie.

Aucune des suites de nombres contenues dans ce tableau n'est rigoureusement conforme à la loi de la raison réciproque des carrés des longueurs d'ondulation, mais aucune ne s'en écarte beaucoup, et on a au moins le même droit que dans le cas des substances *actives* par elles-mêmes, de considérer cette loi comme une première approximation des phénomènes (1). L'écart, variable de grandeur, est d'ailleurs toujours dans le même sens. La rotation est toujours plus petite pour les raies C et D, plus grande pour les raies F et G, que la rotation qui se déduirait de la loi simple dont il s'agit en prenant pour point de départ la rotation correspondante à la raie E. En d'autres termes, la loi de variation des rotations est plus rapide que la loi du carré des longueurs d'onde. On peut donc regarder comme établi d'une manière générale par les expériences :

1° *Que la dispersion des plans de polarisation des rayons de diverses couleurs, sous l'influence des forces magnétiques, se fait* approximativement *suivant la loi de la raison réciproque des carrés des longueurs d'ondulation;*

2° *Que la loi exacte de dispersion, spéciale à une substance donnée, est toujours telle, que le produit de la rotation par le carré de la longueur d'onde aille en croissant de l'extrémité la moins réfrangible à l'extrémité la plus réfrangible du spectre.*

On remarque en outre que l'écart entre la loi réelle des phénomènes et la loi du carré des longueurs d'onde n'est pas à beaucoup près le même pour les diverses substances;

---

(1) Aucune des substances que j'ai étudiées ne s'écarte autant de la loi que les dissolutions alcooliques de camphre, qui, selon le degré de leur concentration, ont donné à M. Arndtsen des rotations représentées par des nombres compris entre les deux séries suivantes :

C	D	E	F
0,500	0,693	1,000	1,337
0,515	0,701	1,000	1,315

que pour l'eau et la dissolution de chlorure de calcium il est très-peu sensible et à peine supérieur aux erreurs inévitables des expériences ; qu'il est plus marqué pour la dissolution de chlorure de zinc, celle de protochlorure d'étain et l'essence d'amandes amères, et enfin très-considérable pour les autres essences, la créosote du commerce et le sulfure de carbone. La vérité de ces remarques devient plus évidente encore, si l'on réunit en un tableau, au lieu des valeurs relatives des rotations, les valeurs relatives du produit de ces rotations par les carrés des longueurs d'onde, le produit correspondant à la raie E étant toujours pris pour unité. On obtient ainsi le système suivant de nombres :

	C	D	E	F	G
Eau distillée...........	0,98	0,99	1,00	1,01	1,04
Dissolution de chlorure de calcium.............	0,95	1,00	1,00	1,01	1,02
Dissolution de chlorure de zinc................	0,95	0,98	1,00	1,01	1,07
Dissolution de protochlorure d'étain..........	»	0,98	1,00	1,02	1,06
Essence d'amandes amères.	0,95	0,97	1,00	1,02	»
Sulfure de carbone......	0,94	0,96	1,00	1,04	1,11
Créosote du commerce...	0,94	0,95	1,00	1,05	1,14
Essence de *Laurus cassia*.	0,93	0,93	1,00	1,04	»
Essence d'anis..........	0,90	0,93	1,00	1,06	»

Si l'on cherche quelque caractère commun aux quatre substances, si différentes par leur constitution chimique et leurs propriétés physiques, qui constituent le groupe où la loi réelle des phénomènes paraît s'écarter le plus de la loi du carré des longueurs d'onde, on n'en peut guère trouver d'autre que la grandeur du pouvoir dispersif (et celle du pouvoir réfringent qui lui est toujours plus ou moins corrélative). L'attention une fois appelée sur cette coïncidence, on remarque que le pouvoir dispersif de l'eau distillée et de la dissolution pauvre de chlorure de calcium étudiée est

très-faible, tandis que celui des dissolutions riches de chlorure de zinc, de protochlorure d'étain et de l'essence d'amandes amères est très-marqué, tout en étant sensiblement inférieur à celui des quatre dernières substances du tableau (1). On est donc autorisé à présumer que la loi du carré des longueurs d'onde est d'autant moins exacte, ou que le produit de la rotation par le carré de la longueur d'onde croît d'autant plus rapidement avec l'indice de réfraction, que cet indice est lui-même plus rapidement variable.

J'ai énoncé cette conclusion, avec les restrictions convenables, dans la Note sommaire communiquée à l'Académie des Sciences le 6 avril 1863, où j'ai fait connaître les résultats de mes trois premières séries d'expériences, mais je n'ai pu en indiquer à cette époque la signification et la portée réelles. J'ignorais alors s'il fallait voir dans la relation que je viens de signaler, soit une loi générale, soit une simple coïncidence empirique, vraie dans un cas, fausse dans un autre, soit la marque d'une influence réelle, mais non exclusive, des propriétés optiques de la substance.

C'est en vue de résoudre ces questions délicates que, pendant la longue suite de beaux jours qu'a offerte l'été de cette année, j'ai exécuté ma quatrième série d'expériences.

Parmi les liquides précédemment étudiés, j'ai dû choisir, pour ces nouvelles recherches, ceux qui m'offraient à la fois un grand pouvoir dispersif et une transparence à peu près complète pour les deux extrémités du spectre. La créosote du commerce et le sulfure de carbone satisfaisaient seuls à cette double condition, mais, par une circonstance heureuse, il est arrivé que l'étude de ces deux liquides m'a donné des éléments suffisants pour la solution

---

(1) *Voyez* les expériences de M. Baden Powell dans son *Essai sur la théorie des ondulations*, et dans le *VIII*[e] *Rapport de l'Association britannique pour l'avancement des Sciences.*

des questions posées. Je n'ai donc pas cherché à étendre mes observations à d'autres substances.

Afin qu'on puisse juger de la valeur de ces nouvelles expériences, j'en vais rapporter toutes les données.

SULFURE DE CARBONE.

Courant fourni par 30 éléments de Bunsen :

Température du courant d'eau circulant dans le manchon de la bobine { avant l'expérience........ 25°, 2, après l'expérience........ 24°, 6.

Raie C.

Intensité du courant avant la mesure de la rotation : 159,6.

Azimuts de polarisation correspondant aux deux directions opposées du courant :

	54°.38′	40°.28′
	54.43	40.27
	54.37	40.25
	54.42	40.30
Moyennes....	54.40	40.27,5

Valeur du double de la rotation magnétique : 14°12′,5.
Intensité du courant après la mesure de la rotation : 157,7.

Rapport du double de la rotation (exprimée en minutes) à l'intensité moyenne : 5,373.

Raie D.

Intensité du courant avant la mesure de la rotation : 170,0.

Azimuts de polarisation correspondant aux deux directions opposées du courant :

	57°.22′	37°.44′
	57.29	37.40
	57.27	37.46
	57.24	37.44
Moyennes....	57.25,5	37.43,5

Valeur du double de la rotation magnétique : 19°42′.
Intensité du courant après la mesure de la rotation : 169,0.
Rapport du double de la rotation à l'intensité moyenne : 6,973.

Raie E.

Intensité du courant avant la mesure de la rotation : 169,0.

Azimuts de polarisation correspondant aux deux directions opposées du courant :

	60°.23′	34°.56′
	60.18	34.52
	60.17	34.48
	60.22	34.52
Moyennes....	60.20	34.52

Valeur du double de la rotation magnétique : 25°28′.
Intensité du courant après la mesure de la rotation : 167,5.
Rapport du double de la rotation à l'intensité moyenne : 9,082.

Raie F.

Intensité du courant avant la mesure de la rotation : 167,5.

Azimuts de polarisation correspondant aux deux directions opposées du courant :

	31°.59′	63°.7′
	32.00	62.58
	32.00	63.5
	32.1	63.3
Moyennes....	32.00	63.3

Valeur du double de la rotation magnétique : 31° 3′.
Intensité du courant après la mesure de la rotation : 165,0.
Rapport du double de la rotation à l'intensité moyenne : 11,206.

Raie G.

Intensité du courant avant la mesure de la rotation : 160,8.
Azimuts de polarisation correspondant aux deux directions

opposées du courant :

	68°.35′	27°. 6′
	68.27	27.12
	68.26	27.16
	68.22	27. 1
	68.21	26.57
	68.20	27. 4
Moyennes....	68.25	27. 6

Valeur du double de la rotation magnétique : 41° 19′.
Intensité du courant après la mesure de la rotation : 159,6.
Rapport du double de la rotation à l'intensité moyenne : 15,475.

CRÉOSOTE DU COMMERCE (1).

Première expérience.

Courant fourni par 40 éléments de Bunsen :

Température du courant d'eau circulant à l'intérieur de la bobine { au commencement de l'expérience....... 23°, 9,
à la fin de l'expérience................ 23°, 8.

Raie C.

Intensité du courant avant la mesure de la rotation : 181,4.

Azimuts de polarisation correspondant aux deux directions

(1) Ce liquide était probablement à peu près identique au liquide de même nom de ma troisième série d'expériences. Il distillait également presque en entier aux environs de 187 degrés, et se prenait en une masse solide par un froid de — 28 degrés. Quelques autres échantillons de créosote, achetés chez le même fabricant (M. Fontaine) et qui ont servi à des expériences dont une grave erreur de lecture ne me permet pas de rapporter les résultats, se congelaient presque entièrement à — 11 degrés et pouvaient passer pour de l'acide phénique à peu près pur. Ils étaient sensiblement plus réfringents que le liquide auquel se rapportent les données du présent tableau.

opposées du courant :

	41°.48′	53°.34′
	42. 1	53.31
	41.56	53.24
	41.51	53.18
Moyennes....	41.54	53.27

Valeur du double de la rotation magnétique : 11°33′.
Intensité du courant après la mesure de la rotation : 175,4.
Rapport du double de la rotation à l'intensité moyenne : 3,885.

Raie D.

Intensité du courant avant la mesure de la rotation : 184,3.

Azimuts de polarisation correspondant aux deux directions opposées du courant :

	39°.41′	55°.20′
	39.45	55.20
	39.47	55.14
	39.47	55.24
Moyennes....	39.45	55.19,5

Valeur du double de la rotation magnétique : 15°34′,5.
Intensité du courant après la mesure de la rotation : 181,4,
Rapport du double de la rotation à l'intensité moyenne : 5,111.

Raie E.

Intensité du courant avant la mesure de la rotation : 187,3.

Azimuts de polarisation correspondant aux deux directions opposées du courant :

	37°.2′	57°.56′
	37.3	57.53
	37.6	57.53
	37.3	58.00
Moyennes....	37.3,5	57.55,5

Valeur du double de la rotation magnétique : 20° 52′.
Intensité du courant après la mesure de la rotation : 184,3.
Rapport du double de la rotation à l'intensité moyenne : 6,738.

Raie F.

Intensité du courant avant la mesure de la rotation : 190,5.

Azimuts de polarisation correspondant aux deux directions opposées du courant :

	34°.22′	60°.46′
	34.20	60.44
	34.23	60.43
	34.18	60.32
	»	60.32
	»	60.38
Moyennes....	34.21	60.39

Valeur du double de la rotation magnétique : 26° 18′.
Intensité du courant après la mesure de la rotation : 187,3.
Rapport du double de la rotation à l'intensité moyenne : 8,354.

Raie G.

Intensité du courant avant la mesure de la rotation : 199,0.

Azimuts de polarisation correspondant aux deux directions opposées du courant :

	28°.25′	66°.36′
	28.28	66.25
	28.18	66.34
	28.38	66.38
	28.32	66.29
	28.28	66.32
Moyennes....	28.28	66.32

Valeur du double de la rotation magnétique : 38° 4′.
Intensité du courant après la mesure de la rotation : 193,8.
Rapport du double de la rotation à l'intensité moyenne : 11,630.

Deuxième expérience (1).

Courant fourni par 40 éléments de Bunsen :

Température du courant d'eau circulant à l'intérieur de la bobine { au commencement de l'expérience....... 21°,8, à la fin de l'expérience................. 27°,6.

Raie C.

Intensité du courant avant la mesure de la rotation : 206,5.

Azimuts de polarisation correspondant aux deux directions opposées du courant :

	39°.33′	52°.23′
	39.29	52.21
	39.30	52.19
	39.34	52.21
Moyennes....	39.31,5	52.21

Valeur du double de la rotation magnétique : 12°,49′,5.
Intensité du courant après la mesure de la rotation : 202,1.
Rapport du double de la rotation à l'intensité moyenne : 3,767.

Raie D.

Intensité du courant avant la mesure de la rotation : 208,1.

Azimuts de polarisation correspondant aux deux directions opposées du courant :

	37°.21′	54°.40′
	37.23	54.41
	37.19	54.38
	37.21	54.39
Moyennes....	37.21	54.39,5

(1) Les mesures de cette deuxième expérience ont été prises par M. Gernez, agrégé-préparateur de physique à l'École Normale, qui avait acquis une grande habitude de ce genre d'observations dans des recherches (encore inédites) sur le pouvoir rotatoire des vapeurs des liquides actifs.

Valeur du double de la rotation magnétique : 17° 18′,5.
Intensité du courant après la mesure de la rotation : 206,5.
Rapport du double de la rotation à l'intensité moyenne : 5,010.

Raie E.

Intensité du courant avant la mesure de la rotation : 210,6.

Azimuts de polarisation correspondant aux deux directions opposées du courant :

	34°.26′	57°.28′
	34.25	57.31
	34.27	57.29
	34.25	57.30
Moyennes....	34.26	57.29,5

Valeur du double de la rotation magnétique : 23° 3′,5.
Intensité du courant après la mesure de la rotation : 208,1.
Rapport du double de la rotation à l'intensité moyenne : 6,609.

Raie F.

Intensité du courant avant la mesure de la rotation : 212,6.

Azimuts de polarisation correspondant aux deux directions opposées du courant :

	31°.33′	60°.30′
	31.32	60.31
	31.34	60.28
	31.35	60.27
Moyennes....	31.33,5	60.29

Valeur du double de la rotation magnétique : 28° 55′,5.
Intensité du courant après la mesure de la rotation : 210,6.
Rapport du double de la rotation à l'intensité moyenne : 8,202.

Raie G.

Intensité du courant avant la mesure de la rotation : 219,1.

Azimuts de polarisation correspondant aux deux directions opposées du courant :

	25°.26′	66°.20′
	25.30	66.23
	25.27	66.18
	25.25	»
Moyennes....	25.27	66.20

Valeur du double de la rotation magnétique : 40° 53′.
Intensité du courant après la mesure de la rotation : 212,6.
Rapport du double de la rotation à l'intensité moyenne : 11,367.

C'était pour éliminer l'influence possible d'une erreur personnelle que j'avais prié M. Gernez de répéter mes observations. Or, il était arrivé que dans l'intervalle des deux séries d'expériences, la distance de l'aimant mobile à la règle et à la lunette qui servaient à mesurer les déviations avait été fortuitement un peu augmentée, de façon que, pour une même intensité réelle du courant, M. Gernez devait observer un déplacement un peu plus grand que l'image de la règle. Ces expériences devaient donc conduire à de plus petites rotations que les miennes ; mais, en prenant les rapports de mes nombres à ceux de M. Gernez, on devait trouver un rapport sensiblement constant pour les diverses couleurs, s'il y avait eu réellement accord entre nos mesures. Ce rapport présente, en effet, les valeurs suivantes pour les diverses raies du spectre :

C	D	E	F	G
1,0313	1,0202	1,0195	1,0185	1,0230

Si l'on multiplie les nombres de M. Gernez par la moyenne de ces rapports, qui est 1,0225, on obtient la série de valeurs

C	D	E	F	G
3,852	5,123	6,758	8,387	11,623

qui diffère à peine de la série

C	D	E	F	G
3,885	5,111	6,738	8,354	11,630

La moyenne de ces deux séries ne peut manquer de représenter la loi réelle du phénomène avec une grande exactitude.

On obtient donc en définitive pour les pouvoirs rotatoires magnétiques du sulfure de carbone et de la créosote, correspondant aux diverses raies du spectre et rapportés à une même intensité du courant, les valeurs suivantes :

	C	D	E	F	G
Sulfure de carbone.	5,373	6,973	9,082	11,206	15,475
Créosote........	3,869	5,117	6,748	8,370	11,626

Les produits de ces nombres par les carrés des longueurs d'ondulation (exprimées en cent-millièmes de millièmes), ont pour valeurs :

	C	D	E	F	G
Sulfure de carbone.	23150	24175	25208	26283	28494
Créosote........	16669	17740	18670	19632	21407

On retrouve ainsi le résultat déjà sufffisamment établi dans le tableau de la page 439, savoir : que le produit de la rotation magnétique par le carré de la longueur d'onde n'est pas constant dans toute l'étendue du spectre, mais que ses variations sont beaucoup plus petites que celles de la rotation ou du carré de la longueur d'onde. Il est en outre évident, avec un peu d'attention, que l'importance *relative* de ces variations est notablement plus grande dans le cas de la créosote que dans le cas du sulfure de carbone. Mais pour bien juger de cette différence, il convient de calculer les rapports des diverses valeurs de ce produit relatives à une même substance à la moyenne de ces valeurs elles-mêmes. On obtient ainsi les deux séries suivantes de

résultats :

	C	D	E	F	G
Sulfure de carbone..	0,909	0,949	0,987	1,032	1,119
Créosote..........	0,886	0,942	0,992	1,043	1,137

Ainsi le produit de la rotation magnétique par le carré de la longueur d'onde varie des $\frac{210}{1000}$ de sa valeur moyenne pour le sulfure de carbone, et des $\frac{251}{1000}$ pour la créosote. Il suffit, d'un autre côté, de jeter les yeux sur les spectres que donne un prisme creux, fermé par des lames de verre à faces parallèles et rempli successivement de sulfure de carbone et de créosote, pour reconnaître que la dispersion de la première substance est incomparablement la plus forte. On ne peut donc regarder comme une loi générale la relation qui avait paru ressortir de mes premières expériences.

Afin de ne conserver aucun doute sur ce point important, et de fournir des éléments suffisants à la discussion théorique qui forme le § IV de ce Mémoire, j'ai mesuré les indices de réfraction du sulfure de carbone pour les sept raies principales de Fraunhofer, et le temps m'ayant manqué pour exécuter le même travail sur la créosote, j'ai prié M. Gernez de s'en charger. L'appareil qui a servi à nos observations était un cercle horizontal, construit par M. Brunner, dont la division permettait de lire les 10 secondes et d'apprécier sûrement les 5 secondes, et qui portait un collimateur à fente étroite et une lunette mobile d'un grossissement de 22 diamètres. Les liquides étaient renfermés dans un prisme de 50°17′15″ d'angle réfringent, construit par le même artiste avec des glaces à faces rigoureusement planes et presque rigoureusement parallèles, collées avec de la gomme arabique mélangée de sucre en poudre fine (1). Les spectres obtenus, lorsque le

(1) Les prismes ainsi construits sont incomparablement supérieurs aux anciens prismes, où les glaces à faces parallèles étaient appliquées contre les

liquide était bien en repos, étaient d'une beauté remarquable; il n'était pas difficile, par exemple, de pointer exactement dans la raie G le trait fin et très-noir qui a été le véritable point de repère de Fraunhofer. J'ai obtenu, par le procédé ordinaire de la déviation minima, la série suivante d'indices pour le sulfure de carbone, à la température de 24°,4 :

B	C	D	E	F	G	H
1,6114	1,6147	1,6240	1,6368	1,6487	1,6728	1,6956

M. Gernez a obtenu de même, à la température de 23°,9, pour la créosote même qui avait servi aux mesures des rotations, et le lendemain du jour où ces mesures avaient été prises, la série suivante d'indices (1) à la température de 23°,9 :

C	D	E	F	G	H
1,5369	1,5420	1,5488	1,5553	1,5678	1,5792

Les températures où l'on a mesuré les rotations et les indices d'un même liquide diffèrent assez peu pour autoriser la comparaison de ces deux éléments (2). Il est donc établi que la créosote est beaucoup moins dispersive que le sulfure de carbone, et que la variation de ses rotations magnétiques avec la longueur d'onde est plus rapide ou au moins tout aussi rapide que la variation des rotations du sulfure de carbone.

Ainsi il n'est pas vrai d'une manière générale que la rotation croisse d'autant plus rapidement d'une extrémité à l'autre du spectre, que la substance considérée est plus dispersive.

---

deux côtés d'un prisme massif traversé par un canal cylindrique, et maintenues par une pression qui les déformait toujours plus ou moins.

(1) C'est simplement par oubli que M. Gernez a négligé de mesurer l'indice relatif à la raie B.

(2) *Voir* sur les mesures d'indices la note C à la fin du Mémoire.

On comprendra mieux l'intérêt et la portée de ce résultat, lorsqu'on aura lu la discussion théorique qui va suivre.

§ IV. — *Discussion théorique et conclusions.*

Quelques mois après la publication des découvertes de M. Faraday, M. Airy a fait remarquer le premier qu'il suffisait, pour rendre compte des phénomènes, d'ajouter aux équations connues du mouvement vibratoire des corps isotropes certains termes proportionnels aux dérivées d'ordre impair des déplacements prises par rapport au temps (1). Supposons, en effet, que, négligeant d'abord l'influence de la dispersion, on ne conserve dans ces équations que les coefficients différentiels du second ordre, et qu'on prenne pour axe des z la direction même des rayons lumineux ou de la normale aux ondes planes. Les équations différentielles du mouvement de l'éther dans un corps isotrope se réduiront, en vertu de ces hypothèses, à

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = A\frac{d^2\xi}{dz^2},$$

$$\frac{d^2\eta}{dt^2} = A\frac{d^2\eta}{dz^2},$$

ξ et η représentant les déplacements parallèles aux x et aux y, et A le carré de la vitesse de propagation de la lumière dans le milieu. On sait que ces équations sont satisfaites par tout système de solutions de la forme

$$\xi = a\cos(kz - st + \varphi),$$

$$\eta = b\cos(kz - st + \chi),$$

pourvu qu'on ait $s^2 = Ak^2$, le rapport $\frac{b}{a}$ et la différence $\varphi - \chi$ demeurant indéterminés, et par suite qu'il peut se propager parallèlement à l'axe des z, avec une vitesse con-

(1) *Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXVIII, p. 496. AIRY, *On the equations applying to light under the influence of magnetism.*

stante $\frac{s}{k}$ égale à A, une infinité d'ondes planes, polarisées de toutes les manières possibles. Qu'on ajoute maintenant au second membre de chacune de ces équations un terme proportionnel à la dérivée première par rapport au temps de celui des déplacements qui n'entre pas dans cette équation, et qu'on donne au coefficient de ce terme additionnel des valeurs égales et contraires dans les deux équations. Il est visible que les nouvelles équations, savoir :

$$(I) \quad \begin{cases} \dfrac{d^2\xi}{dt^2} = A\dfrac{d^2\xi}{dz^2} + m\dfrac{d\eta}{dt}, \\ \dfrac{d^2\eta}{dt^2} = A\dfrac{d^2\eta}{dz^2} - m\dfrac{d\xi}{dt}, \end{cases}$$

ne peuvent être satisfaites par les valeurs précédentes de ξ et de η qu'autant qu'il existe entre a et b, φ et χ des relations particulières. La substitution de ces valeurs donne en effet :

$$as^2\cos(kz - st + \varphi) = aAk^2\cos(kz - st + \varphi) - bms\sin(kz - st + \chi),$$
$$bs^2\cos(kz - st + \chi) = bAk^2\cos(kz - st + \chi) + ams\sin(kz - st + \varphi),$$

et ces équations devant être satisfaites quels que soient z et t, il faut qu'en développant on puisse égaler respectivement à zéro les multiplicateurs de $\cos(kz - st)$ et de $\sin(kz - st)$, c'est-à-dire qu'on ait

$$as^2\cos\varphi = aAk^2\cos\varphi - bms\sin\chi,$$
$$as^2\sin\varphi = aAk^2\sin\varphi + bms\cos\chi,$$
$$bs^2\cos\chi = bAk^2\cos\chi + ams\sin\varphi,$$
$$bs^2\sin\chi = bAk^2\sin\chi - ams\cos\varphi.$$

De la première relation on conclut

$$\frac{b}{a} = \frac{Ak^2 - s^2}{ms}\,\frac{\cos\varphi}{\sin\chi},$$

de la seconde

$$\frac{b}{a} = -\frac{Ak^2 - s^2}{ms}\,\frac{\sin\varphi}{\cos\chi},$$

et pour que ces deux valeurs soient compatibles, il faut que

$$\frac{\cos\varphi}{\sin\chi} + \frac{\sin\varphi}{\cos\chi} = 0,$$

c'est-à-dire que

$$\cos\varphi\cos\chi + \sin\varphi\sin\chi = 0,$$

ou que $\varphi - \chi$ soit égal à un nombre impair de quarts de circonférences. On arrive à la même conclusion par la comparaison de la troisième et de la quatrième relation. On déduit encore aisément des deux premières

$$a^2(s^2 - \mathrm{A}k^2)^2 = b^2m^2s^2,$$

et des deux dernières

$$b^2(s^2 - \mathrm{A}k^2)^2 = a^2m^2s^2,$$

d'où

$$\frac{b^2}{a^2} = \frac{a^2}{b^2} \quad \text{ou} \quad b = \pm a.$$

Les seules vibrations de période simple qui puissent se propager le long de l'axe des z sont donc les vibrations circulaires représentées par les équations

$$\xi = a\cos(k'z - st + \varphi),$$
$$\eta = a\sin(k'z - st + \varphi),$$

ou

$$\xi = a\cos(k''z - st + \varphi),$$
$$\eta = -a\sin(k''z - st + \varphi),$$

k' ou k'' et s étant choisis de manière que les équations différentielles (I) soient satisfaites, c'est-à-dire étant liés entre eux par les équations

$$s^2 = \mathrm{A}k'^2 + ms,$$

ou

$$s^2 = \mathrm{A}k''^2 - ms.$$

La période des vibrations étant d'ailleurs évidemment égale à $\frac{2\pi}{s}$, on doit toujours regarder s comme positif. $\frac{s}{k'}$ ou $\frac{s}{k''}$ étant la vitesse de propagation, cette vitesse dépend du sens des vibrations circulaires.

Si les ondes à vibrations circulaires sont les seules qui puissent se propager dans un milieu où les équations différentielles du mouvement de l'éther ont la forme (I), et si la vitesse de propagation de ces ondes dépend du sens des vibrations circulaires, ce milieu doit posséder, comme le quartz, le cinabre ou les liquides actifs, la propriété de faire tourner le plan de polarisation des rayons lumineux d'une quantité proportionnelle à la longueur du chemin parcouru. Mais le pouvoir rotatoire dont les équations (I) impliquent l'existence diffère par un caractère essentiel du pouvoir rotatoire des substances actives par elles-mêmes.

Les deux relations démontrées en dernier lieu fournissent pour k' et k'' deux valeurs égales et de signes contraires, savoir :

$$k' = \pm\sqrt{\frac{s^2 - ms}{A}},$$

$$k'' = \pm\sqrt{\frac{s^2 + ms}{A}}.$$

Si l'on prend pour k', par exemple, la valeur positive, il résulte de la forme des équations par lesquelles on représente les vibrations circulaires que l'état vibratoire, qui existe à une époque donnée t à la distance z de l'origine, est identique à l'état vibratoire qui existe à l'époque $t + \Delta t$ à la distance $z + \Delta z$, déterminée par la condition

$$k'(z + \Delta z) - s(t + \Delta t) = k'z - st,$$

ou

$$\Delta z = \frac{s}{k'}\Delta t.$$

Ces équations sont donc celles d'un mouvement qui se propage dans le sens des *z positives* avec la vitesse constante $\frac{s}{k'}$. La valeur négative de k' donne au contraire une propagation du mouvement dans le sens des *z négatives*, la vitesse demeurant la même en valeur absolue.

Cela posé, concevons que le milieu transparent soit limité par deux plans menés perpendiculairement à l'axe des z, aux distances z_0 et $z_0 + \Delta z_0$ de l'origine, et considérons un rayon polarisé dans le plan yz qui tombe sur la face de ce milieu la plus voisine de l'origine. Les vibrations incidentes pourront se décomposer en deux vibrations circulaires d'amplitude égale et de sens contraires, représentées sur la face d'incidence par

$$\xi = a\cos(k'z_0 - st + \varphi),$$
$$\eta = a\sin(k'z_0 - st + \varphi),$$

et

$$\xi' = a\cos(k''z_0 - st + \varphi'),$$
$$\eta' = - a\sin(k''z_0 - st + \varphi'),$$

si nous prenons k' et k'' positivement, et si nous choisissons φ et φ' de manière qu'on ait

$$(k' - k'')z_0 + \varphi - \varphi' = 2n\pi.$$

En pénétrant dans le milieu transparent ou en en sortant, ces deux espèces de vibrations circulaires éprouveront des modifications d'intensité très-sensiblement identiques, à cause de la très-faible différence de leurs vitesses de propagation. A l'émergence elles reproduiront donc par leur combinaison des vibrations rectilignes qui auront leurs projections sur les axes coordonnés exprimés par

$$x = \xi + \xi' = 2a'\cos\left[\frac{k' + k''}{2}(z_0 + \Delta z_0) - st + \frac{\varphi + \varphi'}{2}\right]$$
$$\times \cos\left[\frac{k' - k''}{2}(z_0 + \Delta z_0) + \frac{\varphi - \varphi'}{2}\right],$$

et

$$y = \eta + \eta' = 2a' \cos\left[\frac{k' + k''}{2}(z_0 + \Delta z_0) - st + \frac{\varphi + \varphi'}{2}\right]$$
$$\times \sin\left[\frac{k' - k''}{2}(z_0 + \Delta z_0) + \frac{\varphi - \varphi'}{2}\right],$$

d'où, en ayant égard à la valeur de $\varphi - \varphi'$,

$$\frac{y}{x} = \operatorname{tang} \frac{k' - k''}{2} \Delta z_0.$$

Ainsi, les vibrations qui sont à l'incidence parallèles à l'axe des x se trouveront à l'émergence inclinées sur cet axe d'un angle égal à $\frac{k' - k''}{2} \Delta z_0$. Si donc k' est plus grand que k'', la rotation du plan de polarisation aura lieu dans le sens du mouvement des aiguilles d'une montre pour l'observateur qui analyse les rayons émergents.

Considérons actuellement un rayon polarisé dans le même plan yz, qui tombe normalement sur la face du milieu la plus éloignée de l'origine et qui par conséquent se propage dans le sens des z négatives. On devra prendre négativement les valeurs de k' et de k'', et, par suite, les vibrations circulaires, dans lesquelles on décomposera les vibrations rectilignes incidentes, seront sur la face d'entrée représentées par

$$\xi = a \cos[\varphi - k'(z_0 + \Delta z_0) - st],$$
$$\eta = a \sin[\varphi - k'(z_0 + \Delta z_0) - st],$$

et

$$\xi' = a \cos[\varphi' - k''(z_0 + \Delta z_0) - st],$$
$$\eta' = -a \sin[\varphi' - k''(z_0 + \Delta z_0) - st],$$

pourvu que

$$\varphi - \varphi' + (k'' - k')(z_0 + \Delta z_0) = 2n\pi.$$

A l'émergence la combinaison des vibrations circulaires reproduira des vibrations rectilignes, qui auront leurs pro-

jections sur les axes coordonnés exprimées par

$$x = \xi + \xi' = 2a' \cos\left(\frac{\varphi + \varphi'}{2} - \frac{k' + k''}{2} z_0 - st\right)$$
$$\times \cos\left(\frac{\varphi - \varphi'}{2} + \frac{k'' - k'}{2} z_0\right),$$
$$y = \eta + \eta' = 2a' \cos\left(\frac{\varphi + \varphi'}{2} + \frac{k' + k''}{2} z_0 - st\right)$$
$$\times \sin\left(\frac{\varphi - \varphi'}{2} + \frac{k'' - k'}{2} z_0\right),$$

d'où l'on conclut, en ayant égard à la valeur de $\varphi - \varphi'$,

$$\frac{y}{x} = \tang \frac{k' - k''}{2} \Delta z_0.$$

La projection des vibrations émergentes sur le plan xy aura donc la même position absolue que dans le cas précédent, mais pour l'observateur qui analyse les rayons émergents, la rotation du plan de polarisation paraîtra s'effectuer en sens contraire, c'est-à-dire inversement à la marche des aiguilles d'une montre si k' est plus grand que k''.

Cette opposition des rotations correspondantes aux deux directions inverses des rayons de lumière est précisément le trait caractéristique qui distingue les propriétés des substances influencées par les forces magnétiques de celles des substances *actives*. Donc, si l'on admet que le coefficient m soit proportionnel à la composante de l'action magnétique parallèle aux rayons lumineux et qu'il varie de grandeur et même de signe d'un corps à l'autre, les équations (I) pourront, sauf plus ample examen, servir à la représentation des phénomènes (1). Mais, comme M. Airy l'a remarqué

(1) Si dans les équations (I) on ne donnait pas aux coefficients de $\frac{d\eta}{dt}$ et $\frac{d\xi}{dt}$ des valeurs égales et de signes contraires, les seules vibrations qui pourraient se propager sans altération et avec une vitesse constante seraient des vibrations elliptiques, et le phénomène résultant de la transmission d'un rayon à

lui-même, on arriverait encore aux mêmes conclusions si l'on introduisait dans les équations, au lieu de $\frac{d\eta}{dt}$ et $\frac{d\xi}{dt}$, des dérivées d'ordre impair quelconque par rapport à t, ou des dérivées d'ordre pair par rapport à z et d'ordre impair par rapport à t, ou même un système quelconque de ces dérivées. Il suffirait que, dans l'équation où entre $\frac{d^2\xi}{dt^2}$ on ne fît entrer que des dérivées de η, et *vice versâ*, et que les coefficients des dérivées de même ordre fussent dans les deux équations égaux et de signes contraires. L'expérience, à défaut d'une vraie théorie mécanique, peut seule décider entre ce nombre infini d'hypothèses possibles.

Or, il n'est pas difficile de reconnaître que l'hypothèse simple que nous venons de développer est entièrement inadmissible. La petitesse des rotations magnétiques montre en effet que k' et k'' diffèrent très-peu l'un de l'autre, et, par suite, que le coefficient m est très-petit. On peut donc poser, avec une approximation suffisante,

$$k' = \sqrt{\frac{s^2 - ms}{A}} = \frac{s}{\sqrt{A}}\left(1 - \frac{m}{2s}\right),$$

$$k'' = \sqrt{\frac{s^2 + ms}{A}} = \frac{s}{\sqrt{A}}\left(1 + \frac{m}{2s}\right),$$

d'où

$$\frac{k' - k''}{2} = -\frac{m}{2\sqrt{A}}.$$

La rotation serait donc indépendante de s, c'est-à-dire de la durée des vibrations et de la nature de la lumière, ou plutôt elle ne varierait d'une couleur à l'autre que d'une

---

vibrations primitivement rectilignes ne serait plus une simple rotation du plan de polarisation. On peut s'en assurer par un calcul de tout point analogue à celui qui précède.

quantité comparable aux variations de l'indice de réfraction, qu'on pourrait calculer en introduisant dans les équations (I) les coefficients différentiels d'ordre supérieur au deuxième, qui sont nécessaires à l'explication de la dispersion. Nous venons de voir au contraire que la rotation est sensiblement en raison inverse du carré de la longueur d'ondulation, et même que la loi exacte de ses variations est toujours sensiblement plus rapide.

Ainsi on doit regarder comme définitivement condamnée par l'expérience toute théorie qui conduirait aux équations (I) complétées des termes nécessaires à la dispersion. De ce nombre est l'ingénieuse théorie que M. Charles Neumann a d'abord esquissée dans une thèse latine présentée à l'Université de Halle (1), et qu'il a tout récemment développée, avec une remarquable élégance analytique, dans un écrit spécial (2). L'hypothèse fondamentale de cette théorie est une généralisation des idées de M. Wilhelm Weber sur la cause des phénomènes électrodynamiques. On sait que cet éminent physicien a tenté de ramener à une origine commune les phénomènes électrodynamiques et les phénomènes d'induction, en admettant que l'action réciproque de deux molécules électriques μ et μ' n'est pas la même dans l'état de mouvement et dans l'état de repos. Si l'on désigne par r la distance de ces deux molécules, elles exercent l'une sur l'autre, dans l'état de repos relatif, une action dirigée suivant la droite qui les joint, et représentée par la formule connue

$$\pm \frac{\mu\mu'}{r^2}.$$

Dans l'état de mouvement relatif cette action conserve-

(1) *Explicare tentatur quomodo fiat ut lucis planum polarisationis per vires electricas vel magneticas declinetur.* Halis Saxonum, 1858.

(2) *Die magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes.* Halle, 1863.

rait la même direction, mais elle deviendrait, suivant M. Weber, égale à

$$\pm \frac{\mu\mu'}{r^2}\left[1 - a^2\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + 2a^2 r \frac{d^2 r}{dt^2}\right],$$

ou, ce qui revient au même, à

$$\pm \mu\mu'\left[-\frac{d.\frac{1}{r}}{dr} + a^2\frac{d.\frac{1}{r}}{dr}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + 2a^2\frac{1}{r}\frac{d^2 r}{dt^2}\right],$$

a^2 désignant une constante positive, et changerait par conséquent de valeur avec la vitesse et l'accélération du mouvement relatif des deux molécules. M. Charles Neumann admet que l'état de mouvement relatif modifie d'une façon analogue l'action réciproque d'une molécule de fluide électrique μ et d'une molécule d'éther M, en sorte qu'en appelant $\varphi(r)$ une fonction de r, très-rapidement décroissante quand la distance augmente et absolument insensible pour toute valeur appréciable de r, cette action soit dans l'état de repos

$$\pm \mu \mathrm{M} \frac{d\varphi}{dr},$$

et dans l'état de mouvement relatif,

$$\mp \mu \mathrm{M}\left[-\frac{d\varphi}{dr} + a^2\frac{d\varphi}{dr}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + 2a^2\varphi(r)\frac{d^2 r}{dt^2}\right].$$

Il suit de là que, dans l'intérieur d'un corps transparent soumis à l'action du magnétisme, une molécule d'éther en mouvement est sollicitée non-seulement par les forces qui agissent ordinairement sur elle, mais encore par la résultante des actions des molécules électriques composant les courants moléculaires situés à très-petite distance. Des calculs, en partie analogues à ceux de M. Weber, démontrent que cette résultante est à chaque instant proportionnelle à la vitesse de la molécule d'éther et à l'intensité de l'action

magnétique, et perpendiculaire au plan mené par les directions de la vitesse et de l'action magnétique. Il en résulte évidemment que si l'on considère, comme tout à l'heure, un système d'ondes planes normales à l'axe des z, les composantes parallèles aux x et aux y de la force qui agit sur les molécules d'éther sont respectivement égales à

$$-m\frac{d\eta}{dt} \quad \text{et} \quad +m\frac{d\xi}{dt},$$

m étant proportionnel à la grandeur de l'action magnétique et au cosinus de l'angle compris entre la direction de cette action et l'axe des z. Or, ce sont précisément ces composantes qu'il faut ajouter au second membre des équations ordinaires des corps isotropes, pour déterminer, dans l'hypothèse admise, l'effet produit sur la propagation d'une onde plane à vibrations transversales par l'action des courants moléculaires; quant à la troisième composante, elle est sans influence sur la propagation des ondes lumineuses à densité constante. M. Charles Neumann fait voir ensuite qu'il est possible de rendre compte des faits que j'ai observés dans la troisième partie de mes *Recherches* par la considération des deux espèces de courants moléculaires de sens opposés, dont M. Weber a fait dépendre l'explication du magnétisme et du diamagnétisme. Tout paraîtrait donc favorable à l'hypothèse si les relations qui existent entre la rotation et la longueur d'onde ne venaient la renverser (1).

(1) Puisque les ondes planes à vibrations circulaires sont les seules qui puissent se propager librement dans un milieu transparent soumis à l'influence magnétique, on peut regarder comme évident que la force qui agit, par suite de cette influence, sur une molécule d'éther en vibration est constamment perpendiculaire à la direction de sa vitesse. Une telle force, en effet, ne peut qu'accroître ou diminuer la vitesse de propagation des vibrations circulaires, sans en modifier la forme, tandis qu'elle doit altérer immédiatement toute vibration rectiligne ou elliptique. D'autre part, quelle que soit l'origine réelle des forces magnétiques, on peut toujours les regarder comme émanées d'un système de courants fermés existant tant à l'intérieur du corps transparent que dans les bobines et les électro-aimants. Or un pareil système exer-

En introduisant les dérivées du troisième ordre au lieu de celles du premier, dans les équations différentielles, il ne serait pas difficile d'en faire sortir la loi de la raison réciproque du carré des longueurs d'onde. Soit, en effet, le système d'équations

$$\text{(II)}\quad \begin{cases} \dfrac{d^2\xi}{dt^2} = A\dfrac{d^2\xi}{dz^2} + m\dfrac{d^3\eta}{dz^2\,dt} \\[2ex] \dfrac{d^2\eta}{dt^2} = A\dfrac{d^2\eta}{dz^2} - m\dfrac{d^3\xi}{dz^2\,dt} \end{cases}$$

ou le système

$$\text{(III)}\quad \begin{cases} \dfrac{d^2\xi}{dt^2} = A\dfrac{d^2\xi}{dz^2} + m\dfrac{d^3\eta}{dt^3}, \\[2ex] \dfrac{d^2\eta}{dt^2} = A\dfrac{d^2\eta}{dz^2} - m\dfrac{d^3\xi}{dt^3}, \end{cases}$$

cerait sur un élément de courant voltaïque une action perpendiculaire à sa direction, en sorte qu'en assimilant une molécule d'éther en mouvement à un élément de courant parallèle à la vitesse de la molécule, on rendrait compte d'un des caractères essentiels des phénomènes. Cette assimilation conduirait immédiatement à des rotations du plan de polarisation proportionnelles à la grandeur de l'action magnétique et au cosinus de l'angle compris entre la direction de cette action et celle des rayons lumineux; mais pour rendre compte de la différence d'action des substances magnétiques et diamagnétiques, il faudrait modifier l'assimilation de manière qu'il n'y eût d'action sensible sur chaque molécule vibrante que de la part des courants intérieurs au corps transparent. On arriverait ainsi, par une suite de conjectures probables, à quelque chose d'analogue à l'hypothèse de M. Charles Neumann.

Ces idées se sont offertes à mon esprit dès le début de mes recherches et m'ont fait prévoir à l'avance les lois démontrées dans mes deux premiers Mémoires (la proportionnalité de la rotation à l'action magnétique et au cosinus de l'angle compris). Je les communiquai vers cette époque à plusieurs personnes, notamment à mon vénéré maître et ami, M. Blanchet, mais je ne jugeai pas à propos de les publier avant d'en avoir obtenu de nouvelles et plus décisives confirmations. Si j'en parle aujourd'hui, ce n'est assurément pas pour revendiquer la priorité d'une hypothèse dont je crois avoir démontré l'inexactitude, et dont tout l'honneur appartiendrait de plein droit à M. Charles Neumann, si elle était conforme à la vérité; mais je crois qu'il est toujours utile qu'un auteur fasse connaître la voie *réelle* qu'il a suivie dans ses travaux. Si, au delà d'un certain point, cette voie paraît se fermer pour lui, elle peut s'ouvrir à d'autres, ou les aider à apercevoir des voies parallèles qui les conduiront plus loin.

on y pourra satisfaire en faisant

$$\xi = a\cos(k'z - st),$$
$$\eta = a\sin(k'z - st),$$

ou

$$\xi = a\cos(k''z - st),$$
$$\eta = -a\sin(k''z - st),$$

pourvu qu'on ait, dans le cas des équations (II),

$$s^2 = \mathrm{A}k'^2 - msk'^2; \quad s^2 = \mathrm{A}k''^2 + msk''^2,$$

et dans le cas des équations (III),

$$s^2 = \mathrm{A}k'^2 - ms^3, \quad s^2 = \mathrm{A}k''^2 + ms^3.$$

A cause de la petitesse de m on en peut négliger les puissances supérieures, et conclure du premier groupe de relations :

$$k' = \frac{s}{\sqrt{\mathrm{A} - ms}} = \frac{s}{\sqrt{\mathrm{A}}}\left(1 + \frac{ms}{2\mathrm{A}}\right),$$
$$k'' = \frac{s}{\sqrt{\mathrm{A} + ms}} = \frac{s}{\sqrt{\mathrm{A}}}\left(1 - \frac{ms}{2\mathrm{A}}\right),$$

et du second :

$$k' = \frac{s\sqrt{1 + ms}}{\sqrt{\mathrm{A}}} = \frac{s}{\sqrt{\mathrm{A}}}\left(1 + \frac{ms}{2}\right),$$
$$k'' = \frac{s\sqrt{1 - ms}}{\sqrt{\mathrm{A}}} = \frac{s}{\sqrt{\mathrm{A}}}\left(1 - \frac{ms}{2}\right).$$

On a donc, avec les équations (II),

$$\frac{k' - k''}{2} = \frac{ms^2}{2\mathrm{A}\sqrt{\mathrm{A}}},$$

avec les équations (III),

$$\frac{k' - k''}{2} = \frac{ms^2}{2\sqrt{\mathrm{A}}},$$

et comme s est inversement proportionnel à la durée des

vibrations, ou, ce qui revient au même, à la longueur d'ondulation, il résulte de l'une et de l'autre des deux formules que la rotation magnétique du plan de polarisation est en raison inverse du carré de la longueur d'ondulation. L'un ou l'autre système d'équations différentielles est donc également propre à fournir la représentation approchée des phénomènes, mais ni l'un ni l'autre n'est l'expression exacte de la vérité; car si l'on y ajoute les termes d'ordre supérieur d'où dépend le phénomène de la dispersion, ils doivent conduire tous deux à une loi s'écartant d'autant plus de la loi approchée du carré des longueurs d'onde que la dispersion est plus énergique. Or on a vu que cette conséquence n'est pas conforme à l'observation.

Je présenterai sur ce point essentiel quelques développements analytiques, que je m'efforcerai de rendre aussi indépendants que possible de toute théorie particulière de la dispersion.

Quelle que soit la constitution de l'éther libre ou engagé dans les corps transparents, les équations différentielles de ses mouvements vibratoires doivent être compatibles avec le principe expérimental des interférences, ou plus généralement de la superposition des petits mouvements, et donner en outre une même vitesse de propagation pour deux systèmes d'ondes se propageant en sens opposés, suivant une direction commune. Elles doivent donc être linéaires, à coefficients constants, et ne contenir que les dérivées d'ordre pair des déplacements (y compris peut-être la dérivée d'ordre zéro, c'est-à-dire le déplacement lui-même). En réalité, les coefficients de ces équations ne peuvent être rigoureusement constants; dans les corps cristallisés ce sont très-probablement des fonctions périodiques des coordonnées; dans les solides vitreux ou les liquides, ce sont des fonctions des coordonnées, qui dans un espace inappréciable prennent un nombre immense de valeurs, oscillant autour de certaines valeurs moyennes, constantes dans toute l'étendue

du corps. Mais on conçoit qu'on puisse faire abstraction de ces variations et substituer à l'éther et à la matière pondérable dont un corps transparent est réellement formé, un éther *fictif*, homogène dans toute l'étendue du corps, où les coefficients des équations différentielles soient en conséquence constants (1). Alors, si l'on se restreint au cas des corps isotropes, et qu'on considère, comme plus haut, un système d'ondes planes normales à l'axe des z, les équations différentielles du mouvement se réduiront à

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = \Phi_\xi,$$

$$\frac{d^2\eta}{dt^2} = \Phi_\eta,$$

Φ_ξ et Φ_η désignant respectivement des fonctions linéaires de même forme des dérivées paires de ξ et de η prises par rapport à z, ou, en faisant usage des notations symboliques de Cauchy, à

$$D_t^2\,\xi = \varphi(D_z)\,\xi,$$

$$D_t^2\,\eta = \varphi(D_z)\,\eta,$$

φ étant le signe d'une fonction entière et paire. Elles seront satisfaites par des solutions simples de la forme

$$\xi = a\cos(kz - st + \theta),$$

$$\eta = b\cos(kz - st + \chi),$$

(1) Les travaux des géomètres sur la théorie de la lumière, sauf un petit nombre d'exceptions récentes, se rapportent tous à cet éther fictif, et il me semble que si on a égard à cette remarque on jugera que la seule voie rationnelle en cette matière est celle que Cauchy a ouverte dans ses Mémoires sur l'équilibre et le mouvement intérieurs des corps homogènes considérés comme des masses continues (*voyez* les anciens *Exercices de Mathématiques*, *passim*), et que Green a suivie dans son Mémoire sur la propagation de la lumière dans les milieux cristallisés (*Transactions philosophiques de Cambridge*, t. VII, p. 121). Vouloir, comme l'a fait Cauchy lui même en d'autres travaux, que cet éther fictif ait les propriétés d'un milieu formé de points matériels disjoints et ordonnés comme les sommets des mailles d'un réseau prismatique, c'est faire une hypothèse gratuite et se créer de nouvelles difficultés, peut-être insolubles, telles, par exemple, que l'existence du troisième rayon.

pourvu que

$$s^2 = \varphi(k^2).$$

Si l'on suppose ensuite le corps soumis à l'action d'une force magnétique, constante en grandeur et en direction, il s'introduira, d'après les remarques de M. Airy, dans l'équation relative à ξ, une fonction linéaire des dérivées de η qui sont d'ordre pair par rapport à z et impair par rapport à t, et dans l'équation relative à y, une fonction linéaire des dérivées correspondantes de ξ, ayant ses coefficients égaux et de signes contraires à ceux de la fonction précédente. On pourra donc, en conservant les notations symboliques, et ayant égard aux lois établies dans mes trois premiers Mémoires, écrire ces équations sous la forme

$$D_t^2 \xi = \varphi(D_z)\xi + m\psi(D_t, D_z)\eta,$$
$$D_t^2 \eta = \varphi(D_z)\eta - m\psi(D_t, D_z)\xi,$$

m désignant un coefficient caractéristique de la substance considérée et proportionnel à la composante de l'action magnétique parallèle aux z, ψ étant le signe d'une fonction entière, paire par rapport à D_z et impaire par rapport à D_t. Les solutions simples de ce système seront les deux ondes planes à vibrations circulaires représentées par les formules

$$\xi = a\cos(k'z - st + \theta),$$
$$\eta = a\sin(k'z - st + \theta),$$

et

$$\xi = a\cos(k''z - st + \theta),$$
$$\eta = -a\sin(k''z - st + \theta),$$

pourvu qu'on ait

$$s^2 = \varphi(k'^2) - m\psi(s, k'^2) \quad \text{et} \quad s^2 = \varphi(k''^2) + m\psi(s, k''^2).$$

En raison de la petitesse du coefficient m, on peut poser $k' = k + \varepsilon$, et négliger les puissances de ε supérieures à la première, ainsi que les produits de m par ε. On obtient

ainsi, en ayant égard à la relation $s^2 = \varphi(k^2)$,

$$\varepsilon = \frac{m\psi(s, k^2)}{2k\varphi'(k^2)}.$$

On trouve de même que $k'' = k - \varepsilon$, ε conservant la valeur qu'on vient de lui donner. Il en résulte pour le pouvoir rotatoire magnétique, égal, comme on l'a vu, à $\frac{k' - k''}{2}$, précisément cette valeur elle-même de ε.

Le dénominateur de cette expression est facile à calculer, si l'on a mesuré un nombre d'indices de réfraction de la substance considérée, suffisant pour déterminer la relation qui existe entre l'indice et la longueur d'onde. Si, en effet, on appelle V la vitesse de propagation de la lumière dans le vide, T la durée des vibrations lumineuses, λ la longueur d'ondulation dans le vide, l la longueur d'ondulation dans la substance transparente, n l'indice de réfraction $\frac{\lambda}{l}$, on a évidemment

$$s = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi V}{\lambda},$$

$$k = \frac{2\pi}{l} = \frac{2\pi n}{\lambda}.$$

La substitution de ces valeurs dans la relation $s^2 = \varphi(k^2)$ donne

$$\frac{4\pi^2 V^2}{\lambda^2} = \varphi\left(\frac{4\pi^2 n^2}{\lambda^2}\right),$$

d'où l'on conclut, en différentiant,

$$-\frac{8\pi^2 V^2 d\lambda}{\lambda^3} = 8\pi^2 \varphi'(k^2)\left(\frac{ndn}{\lambda^2} - \frac{n^2 d\lambda}{\lambda^3}\right),$$

et, par suite,

$$\frac{1}{\varphi'(k^2)} = \frac{1}{V^2}\left(n^2 - \lambda n \frac{dn}{d\lambda}\right).$$

En ayant égard à la valeur de k, l'expression précédente

du pouvoir rotatoire devient

$$m \frac{\lambda}{2\pi V^2}\left(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda}\right) \psi(s, k^2),$$

et l'on voit que si la relation entre l'indice et la longueur d'onde est connue au moins d'une manière empirique, il sera possible de comparer les résultats de l'observation avec ceux d'une hypothèse quelconque sur la forme de la fonction ψ.

Si, par exemple, les équations différentielles (I) étaient vraies, la fonction ψ se réduirait simplement à s et le pouvoir rotatoire magnétique ρ serait donné par la formule

$$\text{(IV)} \qquad \rho = \frac{m}{V}\left(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda}\right).$$

Les équations (II) ou (III) impliqueraient que la fonction ψ fût de la forme sk^2 ou s^3 et conduiraient à la formule

$$\text{(V)} \qquad \rho = \frac{4\pi^2 m}{V} \frac{n^2}{\lambda^2}\left(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda}\right),$$

ou à la formule

$$\text{(VI)} \qquad \rho = \frac{4\pi^2 m V}{\lambda^2}\left(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda}\right).$$

Toute expression propre à représenter la loi de la dispersion peut servir au calcul de $\frac{dn}{d\lambda}$, mais parmi les expressions diverses qui ont été proposées, soit par les observateurs, soit par les géomètres, la plus simple et la plus commode dans les calculs est la formule de Cauchy,

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \ldots$$

qu'on peut, indépendamment de toute théorie, regarder comme un simple développement empirique, se prêtant avec avantage à l'emploi des méthodes ordinaires d'interpolation. Elle se rapproche d'ailleurs davantage de la vérité

qu'on ne l'a dit quelquefois (1). Il m'a suffi, en effet, d'en prendre trois termes pour représenter les indices que M. Gernez et moi nous avons observés, avec un degré d'approximation égal à la précision des expériences. Les tableaux suivants en donnent la preuve :

SULFURE DE CARBONE.

Formule : $n = 1,5818 + \frac{122,83}{\lambda^2} + \frac{81454}{\lambda^4}$ (2).

	B	C	D	E	F	G	H
Indices observés.	1,6114	1,6147	1,6240	1,6368	1,6487	1,6728	1,6956
Indices calculés..	1,6114	1,6147	1,6240	1,6368	1,6490	1,6725	1,6956
Excès du calcul sur l'observation.	0	0	0	0	+3	−3	0

CRÉOSOTE.

Formule : $n = 1,5174 + \frac{76,918}{\lambda^2} + \frac{28683}{\lambda^4}$.

	B	C	D	E	F	G	H
Indices observés.	»	1,5369	1,5420	1,5488	1,5553	1,5678	1,5792
Indices calculés..	1,5349	1,5368	1,5420	1,5489	1,5554	1,5676	1,5793
Excès du calcul sur l'observation.	0	−1	0	+1	+1	−2	+1

En introduisant dans les formules (IV), (V) et (VI), les indices observés et les valeurs de $\frac{dn}{d\lambda}$ données par les formules empiriques que je viens de rapporter, j'ai obtenu trois séries de nombres auxquels les pouvoirs rotatoires magnétiques auraient dû être proportionnels, si les équations différentielles du phénomène avaient été les équations (I), (II) ou (III), complétées des termes nécessaires à la dispersion. Je réunis dans le tableau suivant les résul-

(1) *Voyez* la note D à la fin du Mémoire.

(2) Les longueurs d'ondulation sont censées exprimées, comme plus haut, en cent-millièmes de millimètre.

tats de ces calculs et les résultats de l'observation ; le pouvoir rotatoire correspondant à la raie E y est, comme précédemment, pris pour unité.

SULFURE DE CARBONE.

		C	D	E	F	G
Pouvoirs rotatoires observés........		0,592	0,768	1,000	1,234	1,704
Pouvoirs rotatoires calculés..	par la formule (IV).....	0,943	0,967	1,000	1,034	1,091
	par la formule (V).....	0,589	0,760	1,000	1,234	1,713
	par la formule (VI).....	0,606	0,772	1,000	1,216	1,640

CRÉOSOTE.

		C	D	E	F	G
Pouvoirs rotatoires observés........		0,573	0,758	1,000	1,241	1,723
Pouvoirs rotatoires calculés.	par la formule (IV).....	0,976	0,993	1,000	1,017	1,041
	par la formule (V). ...	0,617	0,780	1,000	1,210	1,603
	par la formule (VI).....	0,627	0,789	1,000	1,200	1,565

D'après ces nombres, il est évident que la formule (IV) est le contraire de la vérité; la formule (VI), quoique s'en rapprochant davantage, ne saurait être prise dans aucun cas pour la représentation exacte des phénomènes; enfin la formule (V) elle-même, qui dans le cas du sulfure de carbone conduit à des résultats sensiblement identiques avec ceux de l'observation, n'a pas non plus le caractère d'une loi générale. Il est facile de voir, en effet, que, dans le cas de la créosote, elle s'écarte des nombres observés de quantités très-supérieures aux erreurs d'observation. Elle assigne, par exemple, au rapport des rotations correspondantes aux raies G et E la valeur 1,603, tandis que l'observation indique 1,723. Or, si l'on se reporte aux tableaux des pages 443 à 448, on verra que dans les deux expériences d'où ce dernier nombre est déduit, l'erreur absolue dans la mesure du double de la rotation est, pour la raie G comme pour la raie E, certainement inférieure à 10 minutes. Quant à l'évaluation de l'intensité, elle résulte de la moyenne de deux mesures dont chacune est exacte à un

millième près, mais qui diffèrent l'une de l'autre d'un centième à un trente-sixième de leurs valeurs moyennes. Elle peut donc être affectée d'une erreur supérieure à l'erreur de lecture de l'appareil galvanométrique, mais il est clair que cette erreur ne peut dépasser la différence entre la valeur moyenne et l'une des valeurs extrêmes. Admettons que toutes les erreurs aient agi dans le même sens, et aient contribué à augmenter la valeur du rapport de la plus grande à la plus petite rotation, il en résultera simplement qu'au lieu des nombres inscrits dans les tableaux, des observations d'une précision absolue auraient pu donner ceux qui suivent :

Première expérience.

	E	G
Rotation.............	21°,2′	37°,54′
Intensité...........	184,3	199,0

Deuxième expérience.

Rotation.............	23°,13′	40°,43′
Intensité.............	210,6	219,1

Le premier système conduit au rapport 1,669, le second au rapport 1,686; et, pour trouver le rapport 1,603, il faudrait supposer des erreurs concordantes de plus de 40 minutes sur les mesures des rotations. La discussion des autres observations conduirait à supposer des erreurs du même ordre, et même à supposer, dans les mesures sur la raie E, des erreurs de sens contraire, suivant qu'on chercherait à expliquer les résultats relatifs aux raies C et D ou les résultats relatifs aux raies F et G.

Il n'est donc pas possible d'attribuer à la formule (V) la valeur d'une loi générale; en d'autres termes, les perturbations de la loi approximative du carré des longueurs d'onde n'ont pas pour cause, ou du moins pour cause unique, l'existence de la dispersion.

Il suit de là que la fonction désignée plus haut par ψ n'est pas la même dans tous les corps; mais quelle qu'en puisse être la forme, l'expression générale du pouvoir rotatoire, donnée plus haut, fait ressortir deux points avec évidence : d'abord, que l'existence d'un grand indice de réfraction est favorable à l'existence d'un grand pouvoir rotatoire magnétique, ensuite que ce pouvoir rotatoire magnétique est, *pour une forme donnée de la fonction* ψ, d'autant plus variable avec la longueur d'onde que l'indice de réfraction varie lui-même davantage, c'est-à-dire que l'existence d'une grande dispersion est favorable à une variation rapide du pouvoir rotatoire magnétique. L'influence des propriétés optiques des corps sur le pouvoir rotatoire magnétique est donc réelle sans être unique. L'influence de la réfraction avait été signalée par M. de la Rive, qui lui avait attribué un caractère absolu qu'elle n'a pas; j'aurais pu tomber dans la même erreur au sujet de l'influence de la dispersion, si j'avais voulu tirer des conséquences définitives de mes trois premières séries d'expériences.

Ces remarques complètent d'une manière essentielle les conclusions qu'il est permis de tirer de mes expériences et de leur discussion théorique. Je résumerai l'ensemble des faits observés et les résultats de la discussion dans la série de propositions suivantes :

1° *Les rotations magnétiques du plan de polarisation des rayons de diverses couleurs suivent* approximativement *la loi de la raison réciproque du carré des longueurs d'onde;*

2° *Les variations du produit de la rotation par le carré de la longueur d'onde sont toujours telles, que ce produit aille en croissant, à mesure que la longueur d'onde diminue;*

3° *Les substances douées d'une forte réfraction possèdent généralement un grand pouvoir rotatoire magné-*

tique, sans qu'il y ait de rapport constant entre les deux ordres de propriétés (cette proposition est une restriction d'une règle trop générale, donnée par M. de la Rive);

4° *Les substances douées d'une forte dispersion s'écartent en général très-notablement de la loi exacte du carré des longueurs d'onde, sans qu'il y ait de rapport constant entre cet écart et la dispersion;*

5° *Les équations différentielles du mouvement de l'éther renfermé dans un corps isotrope, soumis à l'action des forces magnétiques, contiennent des dérivées partielles d'ordre impair des déplacements, qui sont d'ordre pair par rapport aux coordonnées, et d'ordre impair par rapport au temps* (remarque énoncée par M. Airy dès 1846);

6° *Le système des coefficients dont sont affectées ces diverses dérivées est spécial à chaque corps isotrope; dans certains corps* (sulfure de carbone) *il suffit de tenir compte des dérivées qui sont à la fois du premier ordre par rapport au temps, et du second ordre par rapport aux coordonnées; dans les autres corps, la loi approchée du carré des longueurs d'onde indique que ces dérivées sont probablement affectées du plus fort coefficient, mais l'inexactitude de la formule* (V) *indique que les coefficients des autres dérivées ne sont pas négligeables.*

Il est à peine besoin de faire remarquer que, si ce qu'on a dit plus haut au sujet de la théorie de M. Charles Neumann ou des théories analogues avait pu laisser quelques doutes, ces doutes devraient disparaître devant la comparaison des résultats de l'observation avec ceux de la formule (IV). L'insuffisance de la formule (V) a également pour corollaire l'insuffisance d'une des théories par lesquelles on a tenté d'expliquer l'action du magnétisme sur la lumière polarisée.

M. Maxwell a, en effet, publié récemment dans le *Philosophical Magazine* (cahiers de mars, avril et mai 1861, et

de janvier et février 1862) un Mémoire sur les lignes de force (*On physical lines of force*), où, en partant d'une hypothèse générale, destinée à expliquer l'ensemble des phénomènes électriques et magnétiques, il est arrivé à introduire des termes proportionnels à $\frac{d^3\xi}{dz^2 dt}$ et à $\frac{d^3\eta}{dz^2 dt}$ dans les équations différentielles du mouvement de l'éther contenu dans un milieu soumis à l'influence du magnétisme. Son hypothèse consiste à admettre qu'il existe, dans tout espace placé sous l'action des forces magnétiques, un nombre immense de petits *tourbillons moléculaires*, dont les axes coïncident partout avec la direction des forces magnétiques, et qui développent par leur action centrifuge des pressions propres à rendre compte des phénomènes magnétiques et électro-magnétiques. Ces tourbillons sont renfermés dans des espèces de cellules dont les parois sont composées de molécules très-petites par rapport aux molécules des tourbillons; c'est par l'intermédiaire de ces molécules que le mouvement se communique d'un tourbillon à un autre. Les molécules intermédiaires ne sont autre chose que le fluide électrique, leur mouvement constitue les courants; l'impulsion tangentielle qu'elles reçoivent des tourbillons voisins est la force électromotrice. Enfin, la matière même des tourbillons est l'éther lumineux, et les équations (II) s'obtiennent en considérant des ondes planes qui se propagent dans un milieu divisé en tourbillons moléculaires, sous l'influence d'aimants ou de courants électriques.

Mes premières recherches pouvaient sembler une confirmation de l'hypothèse de M. Maxwell, et j'en avais fait moi-même la remarque dans la Note sommaire insérée aux *Comptes rendus de l'Académie* (séance du 6 avril 1863). Toutefois, j'avais ajouté qu'au degré de précision où elles avaient pu être portées, les expériences ne permettaient pas de faire un choix entre les équations de M. Maxwell et les équations de forme différente qui conduisent aux for-

mules (VI). Les expériences nouvelles sur le sulfure de carbone et la créosote montrent qu'on ne peut regarder aucun des deux systèmes comme suffisant.

§ V. — *Expériences sur l'acide tartrique.*

La loi de la raison réciproque des carrés des longueurs d'ondulation convenant avec la même approximation aux rotations magnétiques de la généralité des substances transparentes et aux rotations propres des substances *actives*, il n'est pas étonnant que M. Wiedemann ait observé, dans le cas de l'essence de citron, une proportionnalité à peu près exacte entre les deux ordres de phénomènes. Cette proportionnalité se retrouvera sans doute d'une manière approchée dans tous les cas analogues, c'est-à-dire toutes les fois qu'on étudiera les rotations magnétiques d'une substance qui, par elle-même, imprime au plan de polarisation des rayons lumineux une déviation sensiblement réciproque au carré de la longueur d'onde. Mais faut-il conclure de là qu'un rapport étroit et constant existe entre deux ordres de faits dont l'un reconnaît pour cause la structure la plus intime des corps, et l'autre l'action d'une force magnétique extérieure? J'ai cherché la solution de ce problème dans l'étude de ce groupe curieux de substances *actives*, que M. Biot a si patiemment étudiées, et qui, bien loin de se conformer à peu près à la loi du carré des longueurs d'onde, n'exercent pas même sur la lumière polarisée une action croissante avec la réfrangibilité. Il m'a paru évident que s'il existait quelque connexion secrète mais réelle entre les pouvoirs rotatoires naturels et les pouvoirs rotatoires magnétiques, elle devrait se manifester, lorsqu'on étudierait les rotations magnétiques des dissolutions d'acide tartrique, par une altération sensible de la loi générale de ces phénomènes. Si l'observation montrait, au contraire, qu'en soumettant ces dissolutions à l'influence des forces magnétiques, on augmente ou l'on diminue, suivant les cas, l'action

propre de la dissolution d'une quantité qui varie à peu près en raison inverse du carré de la longueur d'onde, il devait être tenu pour certain que les deux ordres de phénomènes n'ont pas de rapport l'un avec l'autre.

Parmi d'assez nombreuses expériences qui m'ont donné la même conclusion générale, j'en citerai avec détail une seule. J'ai étudié avec soin, en faisant usage des procédés de ma troisième série d'expériences, une dissolution formée de poids égaux d'eau distillée et d'acide tartrique cristallisé. La rotation due à l'énergie propre de cette substance allait en croissant depuis l'extrémité la moins réfrangible du spectre jusqu'à un point voisin de la raie E, puis devenait décroissante, de façon que la rotation correspondante à la raie G n'était pas de $\frac{1}{16}$ supérieure à la rotation correspondante à la raie C. Il suit de là qu'on apercevait en général dans le spectre deux bandes noires mobiles qui tendaient à se confondre à mesure que la section principale du prisme de Nicol analyseur approchait d'être parallèle au plan de polarisation des rayons dont la rotation était maxima, et, pour des raisons faciles à comprendre, toute observation précise était impossible au voisinage de ce maximum. Il m'a donc fallu renoncer à mesurer la rotation correspondante à la raie E et prendre pour terme constant de comparaison la rotation correspondante à la raie D. La série des rotations magnétiques obtenue a été

C	D	F	G
0,79	1,00	1,52	2,01

La loi de la raison inverse du carré des longueurs d'onde eût exigé

C	D	F	G
0,80	1,00	1,48	1,88

Les différences étant du même ordre de grandeur que dans le cas des dissolutions salines, on voit que la relation qu'on aurait pu soupçonner d'après les expériences de M. Wiedemann n'existe pas.

NOTES (1).

NOTE A. — *Comparaison de l'action exercée par la colonne liquide des expériences et de l'action des plaques de verre terminales.*

J'ai supposé, dans toutes les expériences exécutées avec la grande bobine électro-magnétique décrite p. 426, que l'action optique des plaques de verre terminales était négligeable par rapport à l'action totale de la colonne liquide mise en expérience. Le calcul suivant montre qu'il en est réellement ainsi.

L'action optique et l'action magnétique étant proportionnelles entre elles, si l'on désigne par $\varphi(x)$ l'action qu'exercerait la bobine sur une molécule de fluide magnétique placée en un point de son axe, à la distance x de son milieu, l'action optique de la colonne liquide peut s'exprimer par

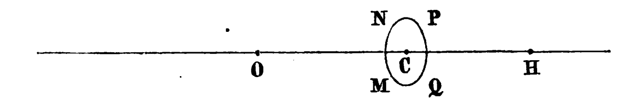
$$h\int_{-a}^{+a}\varphi(x)\,dx,$$

$2a$ étant la longueur entière de la colonne, qu'on suppose placée de façon que son milieu coïncide avec le milieu de l'axe de la bobine, et h un coefficient dépendant de la nature du liquide. Si, comme cela est permis sans erreur sensible, on remplace chacune des couches de fil dont la bobine est composée par un système de courants circulaires en nombre égal à celui des spires et de même diamètre, la valeur de $\varphi(x)$ devient aisément calculable. Soit, en effet, MPQN un de ces courants circulaires ayant son centre au point C, à la distance ξ du point milieu O de l'axe de la bobine : l'action qu'il exerce sur le point H, situé à la distance x du point O, pourra s'exprimer par

$$\frac{2\pi\mu\rho^2}{[\rho^2+(x-\xi)^2]^{\frac{3}{2}}},$$

(1) Je réunis sous ce titre un certain nombre de développements qu'il n'eût pas été possible d'insérer dans le corps du Mémoire sans interrompre, par de trop longues digressions, la suite des expériences et des raisonnements.

si ρ est le rayon du cercle MPQN, et μ un coefficient proportion-



nel à l'intensité du courant, et la valeur de $\varphi(x)$ se composera d'un nombre fini de termes de ce genre. Comme on a, d'ailleurs,

$$\int_{-a}^{+a} \frac{2\pi\mu\rho^2 dx}{[\rho^2+(x-\xi)^2]^{\frac{3}{2}}}$$
$$= 2\pi\mu\left[\frac{a-\xi}{\sqrt{\rho^2+(a-\xi)^2}}+\frac{a+\xi}{\sqrt{\rho^2+(a+\xi)^2}}\right],$$

on pourra toujours exactement calculer la valeur de $\int_{-a}^{+a}\varphi(x)dx$. Mais pour la commodité de la discussion, il convient de substituer à cette valeur exacte une valeur approchée, dont l'approximation est d'autant plus grande que l'épaisseur du fil employé est plus petite. Soit, en effet, $2l$ la longueur totale de la bobine, m le nombre de courants circulaires de même diamètre qui équivaut à une couche de spires : si le nombre m est suffisamment grand, on peut regarder la somme des actions exercées sur la longueur totale de la colonne liquide par les m courants circulaires comme ne différant pas sensiblement de l'intégrale

$$\int_{-l}^{+l} 2\pi\mu\left[\frac{a-\xi}{\sqrt{\rho^2+(a-\xi)^2}}+\frac{a+\xi}{\sqrt{\rho^2+(a+\xi)^2}}\right]\frac{md\xi}{2l},$$

c'est-à-dire de

$$\frac{2\pi\mu m}{l}\left[\sqrt{\rho^2+(a+l)^2}-\sqrt{\rho^2+(a-l)^2}\right].$$

De même, si l'on appelle r le rayon intérieur de la bobine, R son rayon extérieur, n le nombre des couches de fil dont la bobine est formée, la somme des n expressions de ce genre correspondant aux diverses couches ne différera pas sensiblement de

l'intégrale

$$\int_r^R \frac{2\pi\mu m}{l}\left[\sqrt{\rho^2+(a+l)^2}-\sqrt{\rho^2+(a-l)^2}\right]\frac{n\,d\rho}{R-r},$$

c'est-à-dire de

$$\frac{\pi mn}{l(R-r)}\left\{\begin{array}{l} R\left[\sqrt{R^2+(a+l)^2}-\sqrt{R^2+(a-l)^2}\right] \\ -r\left[\sqrt{r^2+(a+l)^2}-\sqrt{r^2+(a-l)^2}\right] \\ +(a+l)^2 \mathrm{l}.\dfrac{R+\sqrt{R^2+(a+l)^2}}{r+\sqrt{r^2+(a+l)^2}} \\ -(a-l)^2 \mathrm{l}.\dfrac{R+\sqrt{R^2+(a-l)^2}}{r+\sqrt{r^2+(a-l)^2}} \end{array}\right\}.$$

En multipliant cette expression par le coefficient h, spécial au liquide considéré, on obtiendra une représentation suffisamment exacte de l'action optique totale de la colonne liquide.

L'action optique des plaques de verre par lesquelles le tube est fermé peut se calculer d'une manière analogue. Si l'on suppose leur épaisseur ε très-petite par rapport à la distance qui les sépare d'un des courants circulaires de la bobine, on peut regarder l'action optique que l'une d'elles exercerait sous l'influence d'un seul de ces courants circulaires comme sensiblement égale à

$$\frac{2k\pi\mu\rho^2\varepsilon}{[\rho^2+(a-\xi)^2]^{\frac{3}{2}}},$$

k étant pour le verre le coefficient de proportionnalité entre l'action optique et l'action magnétique. Sous l'influence de la bobine entière, l'action optique d'une seule plaque est donc exprimée, au même degré d'approximation que ci-dessus, par

$$\frac{k\pi\mu mn\varepsilon}{l(R-r)}\int_r^R \rho^2 d\rho \int_{-l}^{+l}\frac{d\xi}{[\rho^2+(a-\xi)^2]^{\frac{3}{2}}}$$

$$=\frac{k\pi\mu mn\varepsilon}{l(R-r)}\left\{\begin{array}{l} (a+l)\mathrm{l}.\dfrac{R+\sqrt{R^2+(a+l)^2}}{r+\sqrt{r^2+(a+l)^2}} \\ -(a-l)\mathrm{l}.\dfrac{R+\sqrt{R^2+(a-l)}}{r+\sqrt{r^2+(a-l)^2}} \end{array}\right\}.$$

Il suffit de doubler cette expression pour avoir l'action du système des deux plaques.

Pour la bobine dont j'ai fait usage, on avait

$$2l = 390^{mm},\quad R = 160^{mm},\quad r = 79^{mm}.$$

Le diamètre du fil, recouvert de soie, étant de 3 millimètres, la bobine comprenait 27 couches de 117 spires chacune. Enfin la longueur $2a$ de la colonne liquide était de 600 millimètres et l'épaisseur ε des plaques était de $4^{mm},8$. En mettant ces valeurs dans les expressions ci-dessus, on trouve que l'action optique de la colonne liquide devait être proportionnelle à

$$h \times 96135$$

et celle des plaques à

$$k \times 1523.$$

La deuxième valeur peut ne pas sembler absolument négligeable devant la première. Elle ne le serait point en effet si l'on voulait comparer les pouvoirs rotatoires magnétiques de deux liquides différents. Mais si, comme je l'ai fait, on cherche pour un même liquide les rapports des rotations correspondantes à diverses couleurs, il est facile de voir qu'il ne peut résulter d'erreur sensible de l'influence des plaques. k et h sont tous les deux variables avec la longueur d'onde suivant des lois un peu plus rapides que la loi du carré des longueurs d'onde. Admettons pour un instant que k varie exactement suivant la loi de la raison réciproque du carré des longueurs d'onde et cherchons l'erreur qui, dans les expériences de la quatrième série, relatives à la créosote, est résultée de la présence des plaques de verre, en supposant, ce qui n'est pas vrai, que des épaisseurs égales de créosote et de verre à glaces impriment des rotations égales au plan de polarisation des rayons définis par la raie E. La rotation observée correspondante à ces rayons, qui est prise pour unité, sera la somme des rotations du liquide et des plaques de verre, et le rapport de la deuxième rotation à la première étant celui de 1523 à 96135, la rotation propre au liquide devra être exprimée par

$$1 - \frac{1523}{96135} = 0,984.$$

De l'hypothèse qu'on vient de faire il résulte que les rotations produites par les plaques de verre sont représentées par la série des nombres

C	D	E	F	G
0,010	0,013	0,016	0,019	0,024

D'un autre côté, les rotations observées ont été

C	D	E	F	G
0,573	0,758	1,000	1,241	1,723

Les rotations propres au liquide seul sont donc

C	D	E	F	G
0,563	0,745	0,984	1,222	1,699

ou, en prenant pour unité le nombre relatif à la raie E,

C	D	E	F	G
0,572	0,757	1,000	1,242	1,727

et cette série ne diffère de la série donnée par l'observation immédiate que de quantités inférieures aux erreurs d'observation. Mais en supposant le pouvoir rotatoire moyen du verre égal à celui de la créosote, on lui a attribué une valeur trop forte, et on a exagéré l'influence perturbatrice des plaques terminales; on a également exagéré cette influence en supposant que k varie en raison inverse du carré de la longueur d'onde, tandis qu'il varie en réalité suivant une loi plus rapide, plus voisine par conséquent de la loi spéciale à la créosote (1). Donc, *à fortiori*, l'influence réelle des plaques de verre a été négligeable.

Les mêmes raisonnements s'appliquant avec plus de force au sulfure de carbone dont le pouvoir rotatoire magnétique dépasse celui de la créosote, les conclusions tirées de la quatrième série d'expériences se trouvent justifiées.

On peut les appliquer également à tous les liquides de la deuxième et de la troisième série d'observations, dont le pouvoir

(1) Cela résulte des mesures que j'ai prises pour déterminer la correction due à la présence des plaques de verre dans ma première série d'expériences. (*Voir* plus haut, p. 426.)

rotatoire magnétique est en moyenne égal ou supérieur à celui du verre. Pour les autres liquides, l'erreur résultant de la présence des plaques de verre est un peu plus grande, mais comme l'erreur relative des observations immédiates est plus grande aussi, il n'y a pas lieu encore de se préoccuper de cette influence perturbatrice.

Note B. — *Sur la mesure de l'intensité des courants.*

Soit un système quelconque de courants électriques agissant sur un barreau aimanté mobile et horizontal, assez éloigné pour que l'action exercée sur chaque pôle puisse être regardée comme ayant la même grandeur et la même intensité, lorsque l'axe du barreau est dans le méridien magnétique et lorsqu'il est dévié d'un angle quelconque. Soient f la composante horizontale de cette action, ω l'angle de cette composante avec le méridien magnétique, t la composante horizontale de l'action terrestre : le barreau se placera en équilibre dans une position faisant avec le méridien magnétique un angle α déterminé par l'équation

$$t \sin\alpha = f \sin(\omega - \alpha).$$

Si l'on change la direction des courants sans changer leur intensité, on observera une nouvelle position d'équilibre α' définie par l'équation

$$t \sin\alpha' = f \sin(\omega + \alpha').$$

On conclut aisément de ces deux équations

$$2t = f \sin\omega\,(\cot\alpha + \cot\alpha')$$

ou

$$f = \frac{2t}{\sin\omega}\,\frac{\tang\alpha \tang\alpha'}{\tang\alpha + \tang\alpha'}.$$

L'observation de α et de α' permet donc de calculer une valeur proportionnelle à f, c'est-à-dire de mesurer l'intensité du courant qui traverse un système de conducteurs donné, dans les conditions qu'on vient de définir.

Si la déviation du barreau est observée à l'aide d'une règle divisée et d'un miroir, on a, en appelant x et x' les déplacements de l'image réfléchie de la règle correspondants aux deux directions

opposées du courant, R la distance de la règle au miroir :

$$\tang 2\alpha = \frac{x}{R}, \quad \tang 2\alpha' = \frac{x'}{R},$$

et si les angles α et α' sont peu considérables, ces formules se réduisent par approximation à

$$\tang \alpha = \frac{x}{2R}\left(1 - \frac{x^2}{4R^2}\right), \quad \tang \alpha' = \frac{x'}{2R}\left(1 - \frac{x'^2}{4R^2}\right);$$

ce qui donne, pour exprimer l'intensité du courant, au même degré d'approximation,

$$f = \frac{t}{R \sin \omega} \frac{xx'}{x + x'}\left(1 - \frac{xx'}{4R^2}\right).$$

Pour une intensité différente f_1 on aura de même

$$f_1 = \frac{t}{R \sin \omega} \frac{x_1 x'_1}{x_1 + x'_1}\left(1 - \frac{x_1 x'_1}{4R^2}\right),$$

et par suite

$$\frac{f}{f_1} = \frac{xx'}{x_1 x'_1} \frac{x_1 + x'_1}{x + x'} \frac{1 - \frac{xx'}{4R^2}}{1 - \frac{x_1 x'_1}{4R^2}}.$$

Dans mes expériences R était d'environ 2 mètres; x et x' n'ont jamais atteint 120 millimètres, de façon que le facteur $1 - \frac{xx'}{4R^2}$ a toujours été supérieur à 0,9991, et a pu, sans erreur sensible, être toujours censé égal à l'unité. En outre le système des plus fortes valeurs observées de x et de x' a été

$$x = 106,4, \quad x' = 112,7;$$

le plus faible a été

$$x_1 = 77,5, \quad x'_1 = 80,2.$$

Si l'on admet que ces deux systèmes correspondent à une même valeur de R, on aura, pour le rapport des intensités correspon-

dantes,

$$\frac{f}{f_1} = \frac{xx'}{x_1 x'_1} \frac{x_1 + x'_1}{x + x'} = 1,3886;$$

d'un autre côté,

$$\frac{x + x'}{x_1 + x'_1} = 1,3894.$$

La faible différence de ces deux rapports montre qu'il a été permis de supposer, comme on l'a fait dans ce Mémoire, l'intensité du courant simplement proportionnelle à la somme $x + x'$. On s'est même dispensé d'observer dans chaque cas particulier la position d'équilibre du barreau, ce qui eût été nécessaire pour l'évaluation séparée de x et de x'.

NOTE C. — *Sur la mesure des indices de réfraction.*

On rencontre dans la mesure des indices de réfraction une difficulté que je ne me souviens d'avoir vue signalée nulle part, et qui peut, si on la néglige, être la source d'erreurs bien plus considérables que les erreurs qui tiennent à l'observation optique elle-même. Je dois à M. Gernez de m'en avoir fait connaître l'importance. Dans une série de mesures d'indices, que je l'avais prié de prendre pour moi au mois d'août 1862, il a observé que deux mesures de la déviation d'une même raie du spectre, prises successivement le même jour, ne s'accordent jamais, que la différence a le même sens pour toutes les raies du spectre, qu'elle est d'autant plus sensible que l'intervalle a été plus grand entre les deux observations, et qu'elle est souvent sensible lorsque cet intervalle n'a été que de quelques minutes. Il a d'ailleurs reconnu que la cause de ces perturbations devait être cherchée dans les variations de la température atmosphérique, car elles disparaissent presque entièrement aux heures du jour où ces variations deviennent très-lentes (dans le laboratoire où l'on observe), et elles s'exagèrent au contraire singulièrement si l'on approche du prisme une source de chaleur. Cette cause est d'ailleurs bien suffisante pour rendre compte des effets observés. Il résulte des expériences de MM. Gladstone et Dale (1), que les indices de réfraction du sulfure de carbone va-

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. XII, p. 448.

rient en moyenne de $\frac{1}{10}$ de leur valeur, par une élévation de température de 25 degrés; il suffit donc d'une variation de $\frac{1}{5}$ de degré pour altérer ces indices de $\frac{1}{10000}$, c'est-à-dire de plus d'une unité décimale du quatrième ordre (1).

La mesure de la déviation est facile à faire, de manière que le quatrième chiffre décimal de l'indice soit connu avec précision. Mais, si les indices des diverses raies ne sont pas mesurés exactement à la même température, cette précision est illusoire et les valeurs numériques obtenues ne peuvent être la base d'une étude sérieuse de la dispersion. Toutes les recherches sur les indices où il n'est pas fait mention de cette difficulté sont par là même suspectes d'inexactitude. Les mesures de Fraunhofer lui-même, qu'on a si souvent employées pour éprouver la solidité de telle ou telle théorie particulière de la dispersion, n'échappent peut-être pas à cette critique.

La méthode suivante m'a servi à déterminer les indices rapportés dans ce Mémoire. Après avoir mesuré la déviation des sept raies principales du spectre, en allant par exemple de la raie B à la raie H, j'ai repris la même série de mesures en rétrogradant de la raie H vers la raie B, et j'ai répété cette double alternative un certain nombre de fois. Parmi les diverses séries successivement ainsi obtenues, il s'est toujours trouvé un ou plusieurs groupes de deux séries consécutives où les nombres relatifs à une même raie n'ont différé que très-peu. Les moyennes de ces couples de nombres pouvaient évidemment être considérées comme ne différant pas sensiblement des nombres qu'on aurait observés, s'il avait

(1) Je sais que M. Fouqué, ancien élève de l'École Normale, a rencontré la même difficulté dans les recherches (encore inédites) qu'il exécute depuis quelques mois à l'Observatoire de Paris sur la réfraction de l'eau et des dissolutions salines, et qu'il a été obligé, pour l'écarter, d'installer ses appareils dans le sous-sol de l'Observatoire, où la variation diurne de la température est extrêmement réduite. On peut d'ailleurs reconnaître l'existence de cette cause d'erreurs sans prendre de mesures. Il suffit de pointer exactement la lunette d'un appareil tant soit peu sensible sur une raie déterminée du spectre, et d'attendre quelque temps, pour observer que le pointé n'est plus exact. Le déplacement de la raie par rapport au fil vertical du réticule a lieu, à un moment donné du jour, dans le même sens pour toutes les raies et croît avec le temps écoulé depuis le pointé initial.

été possible de maintenir le liquide à une température rigoureusement constante, égale à la moyenne des températures très-peu différentes, observées au commencement d'une des séries et à la fin de la suivante. Comme exemple de ce mode de correction, je rapporterai la série entière des déviations que j'ai observées avec le sulfure de carbone, le 5 juillet 1863.

HEURE de l'observation.	TEMPÉRATURE accusée par un thermomètre ayant son réservoir dans le sulfure de carbone.	DÉVIATION DES RAIES.						
		B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.
h m	°	° ′ ″	° ′ ″	° ′ ″	° ′ ″	° ′ ″	° ′ ″	° ′ ″
11.50	23,7	36.10.00						
			36.22.45					
				37.00.00				
					37.51.40			
						38.40.20		
							40.19.32	
12.45	24,1	....	....	....	....	....	....	41.55.00
							40.19.20	
						38.39.40		
					37.51.10			
				36.59.13				
			36.21.30					
1.25	24,3	36. 8.14						
			36.21.25					
				36.58.50				
					37.50.35			
						38.39.00		
							40.18.30	
1.55	24,3	....	....	....	....	....	....	41.63.55
							40.18.26	
						38.38.50		
					37.50.35			
				36.58.38				
			36.21.13					
2.25	24,4	36. 8.00						
			36.20.56					
				36.58.25				
					37.50. 5			
						38.38 40		
							40.18.15	
3. 5	24,4	....	....	....	....	....	....	41.53.40

En combinant d'abord la troisième série avec la quatrième, puis la quatrième avec la cinquième, j'ai obtenu deux systèmes d'indices qui ne différaient l'un de l'autre que dans les unités déci-

males du cinquième ordre. J'ai conservé seulement les quatre décimales communes dans les indices rapportés p. 451; j'ai en outre indiqué la température 24°, 35 comme la température des observations. Il serait peut-être plus exact de dire que les indices des diverses raies se rapportent à une même température, comprise entre 24°, 3 et 24°, 4.

Note D. — *Sur les formules propres à représenter le phénomène de la dispersion.*

Il a été proposé bien des formules différentes de celle de Cauchy pour représenter la relation de l'indice de réfraction et de la longueur d'onde. Dans le nombre il en est de purement empiriques, telles que la formule de Rüdberg (1) ou la formule de Baden Powell (2); d'autres, comme les formules que MM. Redtenbacher et Christoffel ont proposées plus récemment (3), ont été déduites de vues théoriques particulières. Je n'ai jugé utile de comparer mes observations qu'avec ces deux dernières formules, et il m'a semblé qu'elles étaient un peu moins propres à représenter les indices observés que la formule de Cauchy, si commode d'ailleurs pour l'exécution des calculs.

La formule de M. Redtenbacher est

$$\frac{1}{n^2} = a + b\lambda^2 + \frac{c}{\lambda^2}.$$

Si l'on détermine, pour le sulfure de carbone, les constantes a, b, c, au moyen des indices relatifs aux raies B, E, H, on trouve

$$a = 0,41143,$$
$$b = -0,00000132,$$
$$c = -95,012.$$

On déduit de ces valeurs, pour les indices correspondants aux

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXVI, p. 439.

(2) *Transactions philosophiques* pour 1835 et 1836.

(3) Redtenbacher, *Das Dynamidensystem;* Mannheim, 1857. Christoffel, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIV, p. 370.

raies C, D, F, G,

	C	D	F	G
Indices calculés....	1,6144	1,6234	1,6488	1,6727
Indices observés...	1,6147	1,6240	1,6487	1,6728
Différences.......	−0,0003	−0,0006	+0,0001	−0,0001

Dans le cas de la créosote, l'indice relatif à la raie B n'ayant pas été observé, j'ai déterminé les coefficients a, b, c à l'aide des indices relatifs aux raies C, E, G. J'ai ainsi obtenu

$$a = 0,44039,$$
$$b = -0,000000762,$$
$$c = -59,209,$$

et il est résulté de ces nombres les valeurs suivantes des indices calculés relatifs aux raies D, F, H :

	D	F	H
Indices calculés.....	1,5418	1,5554	1,5795
Indices observés....	1,5420	1,5553	1,5792
Différences........	−0,0002	+0,0001	+0,0003

L'accord des nombres calculés et des nombres observés est sensiblement moindre que dans les tableaux de la page 470.

La formule de M. Christoffel est

$$n = \frac{n_0\sqrt{2}}{\sqrt{1+\frac{\lambda_0}{\lambda}}+\sqrt{1-\frac{\lambda_0}{\lambda}}},$$

n_0 et λ_0 étant deux constantes spéciales à chaque corps. En les déterminant au moyen des indices relatifs aux raies B et G, j'ai obtenu pour le sulfure de carbone

$$n_0 = 2,2338, \quad \lambda_0 = 26,685;$$

et, pour les cinq autres indices, la comparaison du calcul et de l'observation a donné les nombres suivants :

	C	D	E	F	H
Indices calculés....	1,6149	1,6243	1,6372	1,6493	1,6965
Indices observés....	1,6148	1,6243	1,6372	1,6495	1,6964
Différences........	+0,0001	+0,0000	+0,0000	−0,0002	+0,0001

Pour la créosote, en me servant des indices relatifs aux raies C et G, j'ai trouvé

$$n_0 = 2,1443, \quad \lambda_0 = 21,103;$$

pour les autres indices la comparaison du calcul et de l'observation a donné les résultats suivants :

	D	E	F	H
Indices calculés....	1,5423	1,5492	1,5559	1,5794
Indices observés...	1,5420	1,5488	1,5553	1,5792
Différences.......	+0,0003	+0,0004	+0,0006	+0,0002

Dans le cas de la créosote, l'accord du calcul et de l'expérience est un peu moins satisfaisant qu'avec la formule de Cauchy.

Je ne voudrais déduire aucune conclusion définitive de ces comparaisons, et je ne crois pas qu'on puisse résoudre la question sans reprendre à nouveau la mesure des longueurs d'onde et sans étendre les mesures d'indices au delà des limites du spectre visible. Il est possible que l'avantage de la formule de Cauchy tienne pour une grande part à ce que la méthode d'interpolation permet de faire concourir toutes les observations à la détermination des constantes A, B, C, tandis que les constantes n_0, λ_0 de la formule de M. Christoffel sont calculées à l'aide de deux observations seulement, et les constantes a, b, c de la formule de M. Redtenbacher à l'aide de trois observations. Mais, pour l'usage spécial que j'en ai fait, la formule de Cauchy me paraît préférable aux autres.

Note E. — *Sur quelques points de mes recherches précédentes.*

J'ai dit dans la troisième partie de mes *Recherches*, à l'occasion des expériences sur les dissolutions de perchlorure de fer dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'esprit-de-bois, que ces diverses expériences n'avaient pas donné des valeurs concordantes du pouvoir rotatoire moléculaire magnétique de la substance dissoute, et j'ai considéré ce désaccord comme résultant de la formation de composés chimiques définis par la réaction du perchlorure de fer sur ses dissolvants. (Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 148, en note.) Depuis cette époque, M. Béchamp, en montrant qu'il existait plusieurs combinaisons solubles de sesquioxyde et de sesquichlorure de fer, est venu confirmer indirecte-

ment ma conjecture (*Annales*, t. LVII, Mémoire sur quelques oxychlorures nouveaux).

J'avais soumis, dans le cours de mes recherches, à l'action d'un fort électro-aimant quelques échantillons de platine, d'iridium, de palladium, de rhodium et d'osmium, qui m'avaient été remis par M. Deville. Surpris de trouver tous ces métaux assez fortement magnétiques, et n'ayant pas d'ailleurs à ma disposition les sels de la plupart d'entre eux en quantités suffisantes pour l'étude des pouvoirs rotatoires magnétiques, je n'avais rien dit de ces expériences. Je n'ai maintenant aucun doute sur leur vraie signification. Tous ces corps avaient été extraits de minerais contenant 4 à 12 pour 100 de fer métallique, et conservaient sans doute, malgré la purification la plus soignée, une proportion de fer suffisante pour rendre compte des effets observés. (*Voyez*, dans le Mémoire de MM. Deville et Debray, *Sur le platine et les métaux qui l'accompagnent*, le tableau qui donne la composition des divers minerais étudiés au laboratoire de l'École Normale supérieure; *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 449.) Le diamagnétisme évident de tous les sels formés par ces métaux les doit faire classer parmi les corps diamagnétiques.

Enfin je terminerai par l'indication de quelques fautes d'impression qui se trouvent dans mes trois premiers Mémoires.

ERRATA.

Tome XLI, page 391, ligne 6, *au lieu de* $0^m,3$, *lisez* $0^m,13$.

Tome XLIII, page 39, ligne 13, *au lieu de* $0^m,016$, *lisez* $0^m,16$.

Tome LII, page 130, ligne 8, *au lieu de* hexagone, *lisez* octogone.

Tome LII, page 130, ligne 3 en remontant, *au lieu de* hexagonales, *lisez* octogonales.

Tome LII, page 149, ligne 24, *au lieu de* hexagonales, *lisez* octogonales.

Tome LII, page 150, ligne 1, *au lieu de* hexagonales, *lisez* octogonales.

Tome LII, page 160, ligne 7, *au lieu de* hexagonales, *lisez* octogonales.

LES CORPS DIVERS PORTÉS A L'INCANDESCENCE SONT-ILS ÉGALEMENT LUMINEUX A MÊME TEMPÉRATURE?

PAR M. F. DE LA PROVOSTAYE.

Dans un Mémoire imprimé aux *Annales de Chimie et de Physique*, numéro de mai 1863, M. E. Becquerel a étudié une question que M. P. Desains et moi nous avions traitée en passant, il y a neuf ans, dans le tome XXXVIII des *Comptes rendus* de l'Académie des Sciences.

Comme on le sait, les corps divers n'émettent pas, à même température, la même quantité de chaleur obscure. D'après nos observations, lorsqu'ils sont également échauffés, leurs émissions lumineuses sont aussi fort différentes.

Depuis cette époque, M. Kirchhoff (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXII, p. 179) a été conduit par des vues théoriques à professer la même opinion. Voici ses paroles :

« L'intensité des rayons d'une certaine longueur d'onde que des corps différents émettent à même température peut différer beaucoup ; elle est proportionnelle au pouvoir absorbant des corps pour les rayons de la longueur d'onde considérée. »

M. Kirchhoff ajoute « que tous les corps qu'on échauffe graduellement commencent par émettre à la même température des rayons de même longueur d'onde, qu'ils rougissent à la même température, et qu'à une température plus élevée, la même pour tous, ils commencent à émettre des rayons jaunes, et ainsi de suite. »

C'est là une seconde question, très-différente de la première, que nous n'avions point abordée dans notre travail.

Sur le premier point, M. E. Becquerel déclare nettement que, d'après ses expériences, les nôtres sont erronées (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVIII, p. 93

et 94), et aussi, p. 104, « que les corps solides tels que le platine, l'asbeste, le charbon et l'or, depuis le moment où ils commencent à devenir tous lumineux, c'est-à-dire depuis 480 à 490 degrés, jusqu'aux températures les plus élevées, ont donné sensiblement les mêmes effets au photomètre, » ce qui est absolument contraire à ce que nous avons cru voir (1).

Quand des observateurs arrivent par l'expérience à des résultats opposés, on peut surtout en chercher la cause dans les circonstances bien ou mal choisies au milieu desquelles ils se sont placés. Il était dès lors tout naturel que M. E. Becquerel critiquât notre procédé : c'est effectivement ce qu'il a fait. Voici ses paroles textuelles :

« Ils se sont servis, pour cette détermination, de petites lames d'or et de platine recouvertes de diverses substances et échauffées par un courant électrique. »

Puis, après avoir indiqué le photomètre :

« Il est possible que les différents points des lames métalliques parcourues ainsi par le courant électrique et recouvertes de substances différentes, placées dans l'air, se refroidissent inégalement vite, et ne soient pas au même instant à même température. C'est par ce motif que diverses matières échauffées ainsi *ont paru devenir visibles à partir de limites différentes de température*, tandis qu'au contraire, d'après les expériences qui vont être citées plus loin, les corps solides qui ont été soumis à l'expérience ont commencé à devenir lumineux à partir du même degré thermométrique. »

Remarquons d'abord que dans la Note à laquelle renvoie M. E. Becquerel, nous n'avons point dit que les diverses

(1) Pour ne rien omettre, je dois dire qu'à la page 97 je trouve les lignes suivantes : « J'ai admis que les corps commencent à émettre de la lumière à partir de la même limite de température, *quoique avec une intensité différente*... »

matières échauffées ont paru devenir visibles à partir de limites différentes de température (1), mais bien que, *dans des circonstances d'échauffement identiques, des surfaces de natures différentes envoient des quantités de lumière très-inégales*. Dès lors rien, dans ce que nous avions donné comme un résultat d'expériences, ne nous empêchait d'admettre, avec M. Kirchhoff, que tous les corps deviennent visibles à partir de la même température, quoique avec des intensités différentes.

Quant à l'objection sur l'inégalité de température des diverses parties de la lame, une lecture plus attentive de la Note des *Comptes rendus* aurait empêché M. Becquerel de nous l'adresser.

Indiquons ici avec quelques détails la disposition de l'expérience. Concevons (*fig.* 1) une lame de platine PP′ très-

Fig. 1.

C C′
P P′

mince, dont la face antérieure soit métallique et la face postérieure couverte d'oxyde noir de cuivre CC′. Si la lame a partout la même épaisseur, évidemment les deux moitiés droite et gauche seront également échauffées par le courant électrique, et ni l'action de l'air, ni l'action du rayonnement, ne peuvent troubler cette égalité. Supposons maintenant qu'on ait (*fig.* 2) noirci la partie postérieure C de la

Fig. 2.

C P′
P C′

moitié gauche et la partie antérieure C′ de la moitié droite,

(1) Il est vrai, M. de la Provostaye a dit quelque chose de semblable; toutefois, ce n'est point en 1854, c'est dans son travail imprimé en janvier 1863.

cette inversion ne peut altérer les températures des deux moitiés qui demeurent toujours les mêmes, quoique leurs parties identiques regardent des points opposés de l'espace.

Venons à l'inégalité d'épaisseur. Si la portion droite est plus mince, elle sera plus échauffée, et l'oxyde C', *par cette seule cause*, pourra être plus lumineux que le platine P. Mais alors la portion gauche sera plus épaisse, elle sera moins chaude, et l'oxyde C devra être moins lumineux que le platine P'. L'expérience montrant que l'oxyde est plus lumineux sur les deux faces, l'inégalité observée n'est pas explicable par une différence dans l'épaisseur des deux moitiés de la lame.

Ces développements suffiront pour montrer que les conditions de notre expérience avaient été établies avec réflexion.

M. Becquerel poursuit :

« D'un autre côté, il aurait été préférable, dans les expériences précédentes, de comparer l'intensité de la lumière émise par une surface incandescente à l'intensité d'une lumière fixe, et non pas à celle d'une autre portion de la même surface. »

Nous ne pouvons apercevoir quel avantage on peut trouver à substituer la seconde méthode à la première. Dans la première, une seule erreur est possible, celle à laquelle on est exposé dans toute observation physique ; dans la seconde, on a deux erreurs de ce genre à redouter, et, de plus, deux nouvelles erreurs qui peuvent provenir d'une variation de l'intensité lumineuse du second corps et d'une variation de la lampe pendant le temps qui s'écoule entre les deux observations.

Après avoir repoussé les attaques dirigées contre nous, passons à l'examen de la partie du travail de M. E. Becquerel où il a remplacé nos procédés par des procédés qui lui sont propres.

Nous dirons d'abord en deux mots que nous éprouvons

quelque surprise en voyant le degré de précision que M. Becquerel prétend atteindre dans ses expériences de mesure. Les températures sont données par la graduation du magnétomètre qui est comparé au thermomètre à air. Or, en indiquant une déviation de 2299,44 (p. 107), on veut dire sans doute que le centième est peu sûr, le dixième probable et l'unité certaine; mais l'unité, c'est $\frac{4^{\circ}}{2299} = 6'',2$, puisque l'écart du barreau doit être inférieur à 4 degrés. Si on peut lire 6″,2 et même 0″,06, peut-on regarder cette lecture comme donnant une mesure réelle?

En second lieu, relativement au photomètre, M. Becquerel croit (p. 100) que dans les cas les plus défavorables il répond d'une différence d'éclat indiquée par une rotation de prisme égale à 5 minutes. Ceci veut dire qu'il apprécie les intensités lumineuses *de deux fils* à $\frac{1}{1200}$ près. Nous avions cru jusqu'ici qu'on était le plus souvent obligé de se contenter de $\frac{1}{60}$ et qu'on n'allait jamais beaucoup au delà de $\frac{1}{100}$.

Pour comparer les pouvoirs émissifs du platine et de l'oxyde de cuivre, nous nous étions placés dans une enceinte noire à basse température, de sorte que la lumière reçue par l'œil provenait uniquement, d'un côté du platine, de l'autre de l'oxyde de cuivre. On opérait donc bien, sans altération et sans mélange, sur les quantités qu'il s'agissait de comparer.

Quant à M. Becquerel, il a cru devoir placer les corps étudiés dans un tuyau en terre, formant enceinte, porté tout entier à la même température que ces corps. Il cherche à démontrer que l'enceinte n'a pas d'influence; puis, après avoir vu que dans ces circonstances le platine, l'or, le charbon, l'asbeste, etc., envoient la même quantité de lumière à même température, il conclut de son observation que tous les corps ont le même pouvoir émissif pour la chaleur lumineuse, ou, en d'autres termes, enverraient, s'ils étaient

placés hors de l'enceinte, c'est-à-dire émettraient, la même quantité de lumière à même température.

Il est tout à fait impossible d'admettre une pareille proposition.

Personne ne conteste, s'il s'agit de la chaleur, qu'un élément de platine, par exemple, pris dans une enceinte dont tous les points sont également chauffés, et qui reçoit d'un élément noir une quantité de chaleur que nous représenterons par 100, n'en renvoie autant au moment de l'équilibre. Seulement, le mot *renvoyer* ne signifie point *émettre*. Si on opère à la température de l'eau bouillante, le platine n'émet qu'une quantité de chaleur égale à 10 ; c'est par réflexion qu'il renvoie l'excédant égal à 90. La théorie que nous rappelons ici est, dans ses traits principaux, aussi certaine qu'une quelconque des théories physiques ; elle est vraie pour toutes les températures.

Évidemment, tout se passe pour la lumière comme pour la chaleur ; et, si le platine envoie autant de lumière que le charbon, c'est que la lumière émise par celui-ci est égale à la lumière, *partie émise, partie réfléchie,* envoyée par le platine.

M. E. Becquerel reconnaît (p. 104, dernières lignes) que le platine réfléchit la lumière de l'enceinte dès que celle-ci devient un peu plus chaude que lui ; il réfléchit dès lors tout aussi bien la lumière de l'enceinte à même température. Ainsi, non-seulement l'action de l'enceinte n'est pas négligeable, mais elle produit, pour certains corps réfléchissants, la plus grande partie de l'effet observé. Cela étant, l'expérience de M. Becquerel est une confirmation de la proposition qu'il attaque : car, si la lumière renvoyée par le platine provient en grande partie de la réflexion, ce qui est absolument certain, la quantité qu'il émet est nécessairement beaucoup moindre que celle émise par le charbon à même température.

Quant à l'expérience où, pour montrer expérimentale-

ment que l'enceinte n'a pas d'influence, on a placé les fils du couple thermo-électrique *platine-palladium* dans un bec de gaz d'éclairage mélangé d'air (p. 103), nous ferons seulement remarquer que M. Becquerel s'est placé là dans des circonstances qu'il a précisément, au commencement de son Mémoire (p. 63, dernière ligne), recommandé d'éviter avec le plus grand soin parce qu'elles altèrent rapidement la force électromotrice du couple. On pourrait dire aussi que l'enveloppe gazeuse, qui est peut-être carbonée, forme une enceinte et qu'elle n'est pas sans influence. Mais nous admettrons, si l'on veut, que ces objections sont sans fondement, et nous nous bornerons à insister sur les principes qui ne permettent en aucun cas d'admettre que les quantités totales de lumière reçues par l'œil ne dépendent pas de l'état de l'enceinte.

Cette Note peut se résumer comme il suit : M. E. Becquerel 1° nous a cités inexactement; 2° il fait à notre méthode des reproches sans fondement; 3° ses propres expériences, interprétées comme elles doivent l'être, confirment les nôtres.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur quelques nouveaux composés obtenus par voie de substitution de l'azote et sur de nouveaux alcools qui en dérivent; par M. P. Griess (1).

L'auteur a observé précédemment que lorsqu'on soumet l'aniline dissoute dans 6 à 8 fois d'alcool à l'action d'un courant de gaz nitreux, il se forme un liquide rouge-brun qui constitue le diazoamidobenzol,

$$\underbrace{2(C^6H^5H^2Az)}_{\text{Aniline.}} + AzO^3 = \underbrace{\begin{cases} C^6H^4Az^2 \\ C^6H^5(AzH^2) \end{cases}}_{\text{Diazoamidobenzol.}}$$

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. XII, p. 418; janvier 1863.

Le diazoamidobenzol, soumis à l'action de l'acide nitrique contenant de l'acide nitreux, se transforme en un nouveau composé selon l'équation

$$\underbrace{C^{12}H^{11}Az^{3}}_{\text{Diazoamidobenzol.}} + 2\,HAzO^{2} + HAzO^{3} = \underbrace{2\,(C^{6}H^{4}Az^{2}\,HAzO^{3})}_{\text{Nouveau composé.}} + 2\,H^{2}O \ (1).$$

Ce nouveau composé, qui constitue le nitrate de diazobenzol, peut être produit bien plus facilement par l'action de l'acide nitreux sur le nitrate d'aniline

$$\underbrace{C^{6}H^{7}Az,\ HAzO^{3}}_{\text{Nitrate d'aniline.}} + HAzO^{2} = \underbrace{C^{6}H^{4}Az^{2},\ HAzO^{3}}_{\text{Nitrate de diazobenzol.}} + 2\,H^{2}O.$$

Cette réaction a fourni à l'auteur un nombre considérable de dérivés possédant une constitution analogue et obtenus par substitution de l'azote à l'hydrogène, non-seulement dans des monamines monacides, mais encore dans des diamines. Un des corps obtenus à l'aide de ces dernières fait l'objet de la présente Note.

Si l'on fait passer un courant d'acide nitreux dans une solution froide de nitrate de benzidine, base que les recherches de M. P.-W. Hofmann ont caractérisée comme une diamine diacide très-bien définie, il se forme un nouveau composé qui cristallise du sein de l'eau en aiguilles blanches. Ce composé est doué de propriétés explosives comme le fulminate de mercure. Sa composition a été établie par l'analyse d'un sel de platine qui renferme

$$C^{12}H^{6}Az^{4},\ 2\,HCl,\ 2\,PlCl^{2}.$$

L'équation suivante rend compte de la formation de ce nouveau corps :

$$\underbrace{C^{12}H^{12}Az^{2},\ 2\,HAzO^{3}}_{\text{Nitrate de benzidine.}} + 2\,HAzO^{2} = \underbrace{C^{12}H^{6}Az^{4},\ 2\,HAzO^{3}}_{\text{Nouveau composé.}} + 4\,H^{2}O.$$

(1) C = 12. H = 1. O = 16.

Quoique présentant en elles-mêmes un intérêt secondaire, ces nouvelles substances méritent d'être notées en raison des corps nombreux et souvent particuliers qui résultent de leur décomposition. Ainsi le composé tétrazoté qui vient d'être décrit, lorsqu'il est soumis à l'ébullition avec de l'eau, se dédouble conformément à l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{12}H^{8}Az^{4},\ 2HAzO^{3}}_{\text{Nitrate du composé tétrazoté.}} + 2H^{2}O = \underbrace{C^{12}H^{10}O^{2}}_{\text{Nouvelle substance.}} + Az^{4} + 2HAzO^{3}.$$

La nouvelle substance non azotée qu'on obtient ainsi cristallise en lamelles sublimables. Sa composition et ses propriétés la caractérisent comme occupant, avec le phénol, une place intermédiaire entre les acides et les alcools : il forme une série très-étendue de dérivés qu'on peut caractériser, d'une manière générale, par la formule

$$2 \text{ corps phénylique} - 2H = \text{nouveau composé.}$$

L'auteur mentionne seulement le chlorure qui correspond au nouvel alcool (acide). Ce corps cristallise en lames blanches volatiles. On peut le préparer facilement en chauffant avec du carbonate de soude le sel de platine mentionné plus haut. La réaction a lieu à 100 degrés,

$$C^{12}H^{6}Az^{4},\ 2HCl,\ 2PtCl^{2} = C^{12}H^{8}Cl^{2} + 2PtCl^{2} + 4Az.$$

En terminant, l'auteur annonce que le nitrate de naphtylamine donne de même un composé azoté,

$$C^{10}H^{6}Az^{2},\ HAzO^{3}.$$

Ce corps, lorsqu'il est soumis à l'action de l'eau bouillante, éprouve une décomposition analogue à celle qu'on remarque avec le nitrate de diazobenzol,

$$\underbrace{C^{6}H^{4}Az^{2},\ HAzO^{3}}_{\text{Nitrate de diazobenzol.}} + H^{2}O = \underbrace{C^{6}H^{6}O}_{\text{Phénol.}} + HAzO^{3},$$

$$\underbrace{C^{10}H^{6}Az^{2},\ HAzO^{3}}_{\text{Nitrate de diazonaphtol.}} + H^{2}O = \underbrace{C^{10}H^{8}O}_{\text{Nouveau corps.}} + 2Az + AzO^{3}.$$

Ce nouveau corps n'a pas encore été analysé; mais son mode de formation et ses propriétés (il cristallise en aiguilles blanches très-fusibles qui possèdent l'odeur de la créosote) autorisent à penser qu'il constitue l'alcool de la série napthalique qui a si longtemps échappé aux recherches des chimistes.

Sur la transformation de l'acide pyroracémique en acide lactique; par M. H. Debus (1).

L'acide pyroracémique est homologue, d'après sa composition, avec l'acide glyoxylique. Il est, par conséquent, intéressant de comparer les propriétés des deux acides. On sait que l'acide glyoxylique dissout le zinc et se convertit en acide glycolique (2). Si l'acide pyroracémique se comportait de la même manière, il devrait se transformer, dans cette réaction, en acide lactique,

$$\underbrace{2\,C^3H^4O^3}_{\text{Ac. pyroracémique.}} + 2\,Zn = \underbrace{C^3H^3ZnO^3}_{\text{Pyroracémate de zinc.}} + \underbrace{C^3H^5ZnO^3}_{\text{Lactate de zinc.}} \quad (3)$$

Cette réaction s'accomplit en effet et donne naissance à du lactate de zinc ou à un sel de la même composition. On a opéré comme il suit :

Le liquide acide qui a été obtenu dans la distillation de l'acide tartrique a été rectifié, et les portions passant de 130 à 160 degrés et de 160 à 170 degrés ont été recueillies à part. On peut préparer de l'acide lactique avec chacune de ces portions.

La portion qui avait passé de 130 à 160 degrés, et qui était formée par un mélange d'acide acétique et d'acide pyroracémique, a été étendue de deux ou trois fois son vo-

---

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. I, p. 260.

(2) Debus, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVIII, p. 496.

(3) $C = 12$. $H = 1$. $O = 16$.

lume d'eau, après quoi des morceaux de zinc y ont été introduits. Il y a eu réaction immédiate ; le liquide s'est échauffé, mais le dégagement d'hydrogène n'a pas été en rapport avec l'énergie apparente de cette réaction. Le tout a été exposé ensuite à la température de 100 degrés ; puis, après un repos de vingt-quatre ou de quarante-huit heures, le liquide a été filtré. Le zinc ayant été précipité de la solution par un courant d'hydrogène sulfuré, on a évaporé la liqueur au bain-marie. Après avoir ajouté de l'eau au résidu on a neutralisé le liquide avec du marbre. L'addition d'alcool absolu chaud a déterminé un précipité d'un sel de chaux et la solution alcoolique convenablement concentrée a laissé déposer de petits groupes de cristaux aiguillés offrant l'apparence et la composition du lactate de chaux. Ces cristaux possédaient aussi quelques-unes des propriétés du lactate de chaux, seulement ils ne paraissaient pas offrir la même solubilité dans l'eau. Une partie de ces cristaux exigeait pour se dissoudre 14,8 parties d'eau à 21 degrés, tandis que 1 partie de lactate de chaux (obtenu par fermentation) exige seulement 9,5 parties d'eau froide. Il faudra donc de nouvelles expériences pour décider la question de savoir si l'acide obtenu avec l'acide pyroracémique est identique ou isomérique avec l'acide lactique ordinaire.

L'action du zinc sur un mélange d'acide acétique et d'acide pyroracémique peut s'accomplir selon l'équation

$$\underbrace{2C^2H^4O^2}_{\text{Ac. acétique.}} + Zn^2 + \underbrace{C^3H^4O^3}_{\text{Acide pyroracémique.}} = \underbrace{2C^2H^3ZnO^2}_{\text{Acétate de zinc.}} + \underbrace{C^3H^6O^3}_{\text{Ac. lactique.}}$$

$$\underbrace{C^3H^6O^3}_{\text{Acide lactique.}} + Zn = \underbrace{C^3H^5ZnO^3}_{\text{Lactate de zinc.}} + H$$

Il existe deux autres acides intimement liés avec l'acide pyroracémique, savoir : l'acide malonique et l'acide tartronique. Tous deux ont un mode de formation analogue ;

l'acide malonique se forme par l'oxydation lente de l'acide malique, et l'acide tartronique par l'oxydation lente de l'acide tartrique,

$$\underbrace{C^4H^6O^5}_{\text{Acide malique.}} - CH^2O = \underbrace{C^3H^4O^4}_{\text{Acide malonique.}}$$

$$\underbrace{C^4H^6O^6}_{\text{Acide tartrique.}} - CH^2O = \underbrace{C^3H^4O^5}_{\text{Acide tartronique.}}$$

$$\underbrace{C^4H^6O^6}_{\text{Acide tartrique.}} - CH^2O^3 = \underbrace{C^3H^4O^3}_{\text{Ac. pyroracémique.}}$$

On peut considérer comme homologues les acides glyoxylique et pyroracémique : ils se comportent en effet de la même manière sous l'influence de l'hydrogène naissant, l'un formant de l'acide glycolique et l'autre de l'acide lactique. Dès lors on peut dire que l'acide pyroracémique est à l'acide malonique ce que l'acide glyoxylique est à l'acide oxalique,

$$\underbrace{C^2H^2O^3}_{\text{Acide glyoxylique.}} \qquad \underbrace{C^3H^4O^3}_{\text{Ac. pyroracémique.}}$$

$$\underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Acide oxalique.}} \qquad \underbrace{C^3H^4O^4}_{\text{Acide malonique.}}$$

$$\underbrace{C^2H^2O^5}_{\text{Inconnu.}} \qquad \underbrace{C^3H^4O^5}_{\text{Acide tartronique.}}$$

Le terme $C^2H^2O^5$ correspondant à l'acide tartronique manque et n'existe probablement pas.

Sur les peroxydes des radicaux des acides organiques; par sir B.-C. Brodie (1).

L'auteur a décrit antérieurement (2) les peroxydes de

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. XII, p. 655 ; juin 1863.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 224.

benzoyle et d'acétyle $C^{14}H^{10}O^4$ et $C^4H^6O^4$ (1). Dans le présent Mémoire il donne quelques indications concernant les peroxydes de nitrobenzoyle, de cuményle, de butyryle et de valéryle, et décrit l'action du peroxyde de baryum sur les anhydrides bibasiques. Le peroxyde nitrobenzoïque est formé par l'action de l'acide nitrique fumant sur le peroxyde de benzoyle. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{14}H^8(AzO^2)^2O^4.$$

Le peroxyde de cuményle $C^{20}H^{22}O^4$ est préparé par l'action du chlorure de cuményle sur le peroxyde de baryum, selon le procédé qui sert à la préparation du peroxyde de benzoyle.

Les peroxydes de butyryle et de valéryle sont préparés par l'action de l'hydrate de peroxyde de baryum sur les acides anhydres. Il suffit de mélanger dans un mortier des quantités équivalentes des deux substances. On sépare les peroxydes formés en agitant avec de l'éther l'eau dans laquelle ils sont suspendus et dissous. Ces substances constituent des liquides oléagineux denses qui détonent légèrement lorsqu'on les chauffe, mais qui ne se décomposent pas si facilement que le peroxyde d'acétyle. Ils prennent naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{2(C^4H^7O)^2O}_{\text{Acide butyrique anhydre.}} + Ba^2O^2 = \underbrace{2(C^4H^7O)BaO}_{\text{Butyrate de baryum.}} + \underbrace{(C^4H^7O)^2O^2}_{\text{Peroxyde de butyryle.}}$$

$$\underbrace{2(C^5H^9O)^2O}_{\text{Acide valérique anhydre.}} + Ba^2O^2 = \underbrace{2(C^5H^9O)BaO}_{\text{Valérate de baryum.}} + \underbrace{(C^5H^9O)^2O^2}_{\text{Peroxyde de valéryle.}}$$

Formées par l'action des peroxydes alcalins, ces substances sont aussi décomposées par ces mêmes peroxydes, offrant ainsi un exemple curieux de ces actions consécutives qu'on

(1) $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$.

a envisagées, dans un Mémoire précédent, comme la cause de certaines décompositions catalytiques (1).

Ces réactions sont interprétées par l'équation suivante, dans laquelle R signifie un radical organique oxygéné :

$$R^2O + Ba^2O^2 = 2\,Ba\,RO + O^2.$$

L'action des anhydrides bibasiques sur les peroxydes alcalins offre un intérêt spécial.

Lorsqu'on ajoute de l'acide succinique anhydre, de l'acide camphorique anhydre, de la lactide, à un équivalent de peroxyde de baryum hydraté, on obtient une solution qui possède les propriétés oxydantes les plus énergiques, qui blanchit l'indigo, dégage du chlore de l'acide chlorhydrique et oxyde les protosels de fer et de manganèse, mais qui ne décolore pas le permanganate de potasse, et qui ne donne pas avec l'acide chromique la couleur bleue qui forme le peroxyde d'hydrogène. Soumises à l'ébullition, ces solutions dégagent de l'oxygène et contiennent alors un sel de l'acide employé ; ainsi elles donnent, dans le cas de l'acide succinique, un précipité cristallin de succinate de baryum ; dans le cas de l'acide camphorique, une solution d'où l'acétate de plomb précipite du camphorate de plomb. Ces solutions sont dans un état de décomposition continue, et ce n'est qu'avec l'acide camphorique qu'on a pu analyser la substance formée, et cela seulement par des procédés indirects. L'oxygène contenu dans le peroxyde organique a été dosé dans un volume connu de la solution par le moyen d'une liqueur titrée d'iode ; l'acide camphorique formé par l'ébullition a été déterminé par précipitation avec l'acétate de plomb dans un volume déterminé de la même solution, et, dans une troisième portion, le baryum a été déterminé

---

(1) BRODIE, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LX, p. 227. Nous donnerons prochainement un extrait d'un second Mémoire que M. Brodie vient de publier sur ce sujet.

à l'état de sulfate. On a trouvé ainsi que la réaction donne lieu à la formation du sel de baryte du peroxyde de camphoryle, selon la réaction

$$C^{10}H^{14}O^{3} + Ba^{2}O^{2} = C^{10}H^{14}O^{5}Ba^{2}.$$

Le nouveau corps est bien le sel de baryte du peroxyde de camphoryle, et non le camphorate de peroxyde de baryum. Cela est prouvé par les réactions de la solution, qui ne donne pas de peroxyde d'hydrogène lorsqu'elle est décomposée par les acides, ou un précipité de peroxyde de baryum lorsqu'on la chauffe avec la baryte.

Les peroxydes organiques constituent un groupe nouveau et particulier de composés chimiques caractérisés par des réactions qu'on n'a pas encore signalées, jusqu'à présent, dans un composé de carbone. Ces réactions donnent une grande extension à nos vues sur les propriétés possibles des composés organiques et sur leurs analogies avec les substances minérales. Les nouveaux corps sont les représentants du chlore dans le même sens que les oxydes des ammoniums composés sont les représentants de la potasse. Et ces analogies sont plus étroites que celles qui font ressembler l'éther et l'alcool et un oxyde à son hydrate, ou qui font de l'éthyle ou du gaz des marais les analogues de l'hydrogène. L'analogie entre les peroxydes organiques et le chlore est profonde et ne consiste pas seulement dans une analogie de la forme symbolique, mais dans une identité absolue des réactions. L'analogie qu'on suppose exister entre le type peroxyde et le chlore trouve son expression la plus saisissante dans le peroxyde organique. Non-seulement le chlore est représenté par le peroxyde, mais l'acide chlorhydrique est représenté par l'acide organique, et l'on pourrait aisément construire une série d'équations parallèles propres à montrer le caractère identique des réactions des deux classes de substances. Les unes et les autres déco-

lorent les solutions d'indigo, oxydent les protosels de fer et de manganèse, décomposent l'eau sous l'influence de la lumière solaire, et dégagent de l'oxygène avec un peroxyde alcalin en formant le sel de l'acide correspondant.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Note sur le spectre du thallium; par M. William Allen Miller.

Lue à la Société Royale de Londres le 15 janvier 1863.

Le spectre du thallium, lorsqu'on l'observe à la manière ordinaire, en introduisant le métal ou un de ses sels dans la flamme du chalumeau à gaz, se réduit, comme on sait, à la belle raie verte qui a révélé l'existence de ce nouveau corps à M. Crookes. Il en est encore de même dans la flamme du chalumeau à oxygène et hydrogène. Mais lorsqu'on emploie le thallium pur à servir d'électróde par la décharge d'un puissant appareil d'induction, le spectre de cette décharge présente une complication remarquable. Outre la raie verte dont on vient de parler et les raies connues de l'air atmosphérique, on voit un certain nombre de lignes nouvelles, parmi lesquelles on remarque surtout cinq raies principales, savoir : une raie très-faible dans l'orangé, deux raies d'intensité à peu près égale dans le vert, un peu au delà de la raie brillante caractéristique; une troisième raie verte beaucoup plus faible, séparée de la dernière des deux raies précédentes par un intervalle à peu près égal à celui qui les sépare elles-mêmes l'une de l'autre; une raie brillante et bien définie dans le bleu. Toutes ces

raies sont très-visibles sur les bords du spectre, et presque insensibles en son milieu. On sait que cette apparence est caractéristique des raies métalliques et les distingue nettement des raies atmosphériques. Dans une atmosphère d'hydrogène, les mêmes raies nouvelles sont visibles, quoique avec une moindre intensité.

Enfin M. Miller a obtenu une image photographique du spectre du thallium. Il a ainsi reconnu l'existence de neuf groupes principaux et de quelques groupes secondaires de raies dans la partie invisible du spectre. L'aspect de cette image rappelle tout à fait le spectre du cadmium et du plomb, surtout celui du plomb.

La complication remarquable que présentent tant la partie visible que la partie invisible du spectre du thallium à de hautes températures est jugée par M. Miller défavorable à l'opinion qui rapproche ce métal des métaux alcalins.

TABLE DES MATIÈRES.

Tome LXIX. (3e Série.)

Mémoires sur la Chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. Adolphe WURTZ.

Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger.

Extraits par M. VERDET.

ERRATA.

Tome XLI, page 391, ligne 6, *au lieu de* $0^m,3$, *lisez* $0^m,13$.

Tome XLIII, page 39, ligne 13, *au lieu de* $0^m,016$, *lisez* $0^m,16$.

Tome LII, page 130, ligne 8, *au lieu de* hexagone, *lisez* octogone.

Tome LII, page 130, ligne 3 en remontant, *au lieu de* hexagonales, *lisez* octogonales.

Tome LII, page 149, ligne 24, *au lieu de* hexagonales, *lisez* octogonales.

Tome LII, page 150, ligne 1, *au lieu de* hexagonales, *lisez* octogonales.

Tome LII, page 160, ligne 7, *au lieu de* hexagonales, *lisez* octogonales.

PLANCHES.

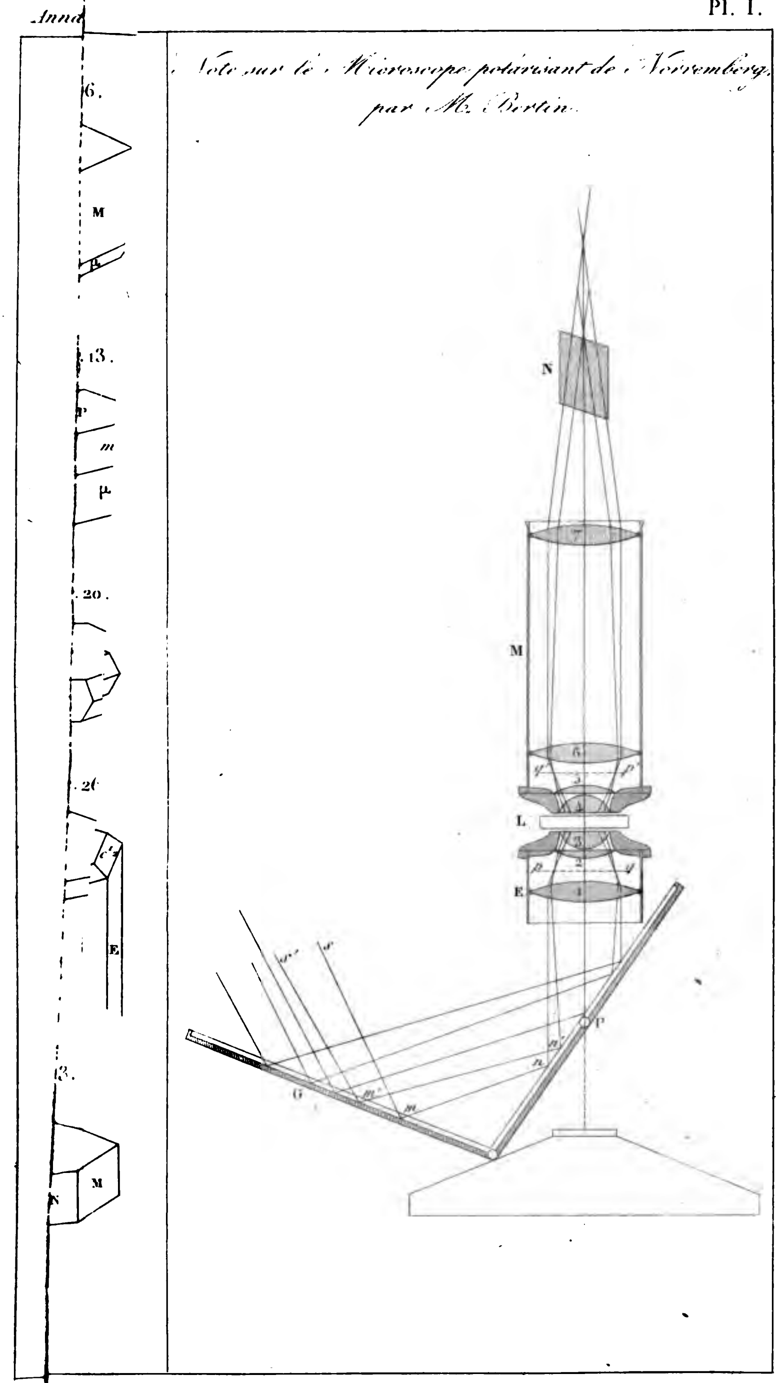
Pl. I. — Recherches chimiques et cristallographiques sur les tungstates, les fluotungstates et les silicotungstates. — Note sur le microscope polarisant de Norremberg.

Pl. II, III, IV, V, VI. — Recherches chimiques sur la respiration des animaux d'une ferme.

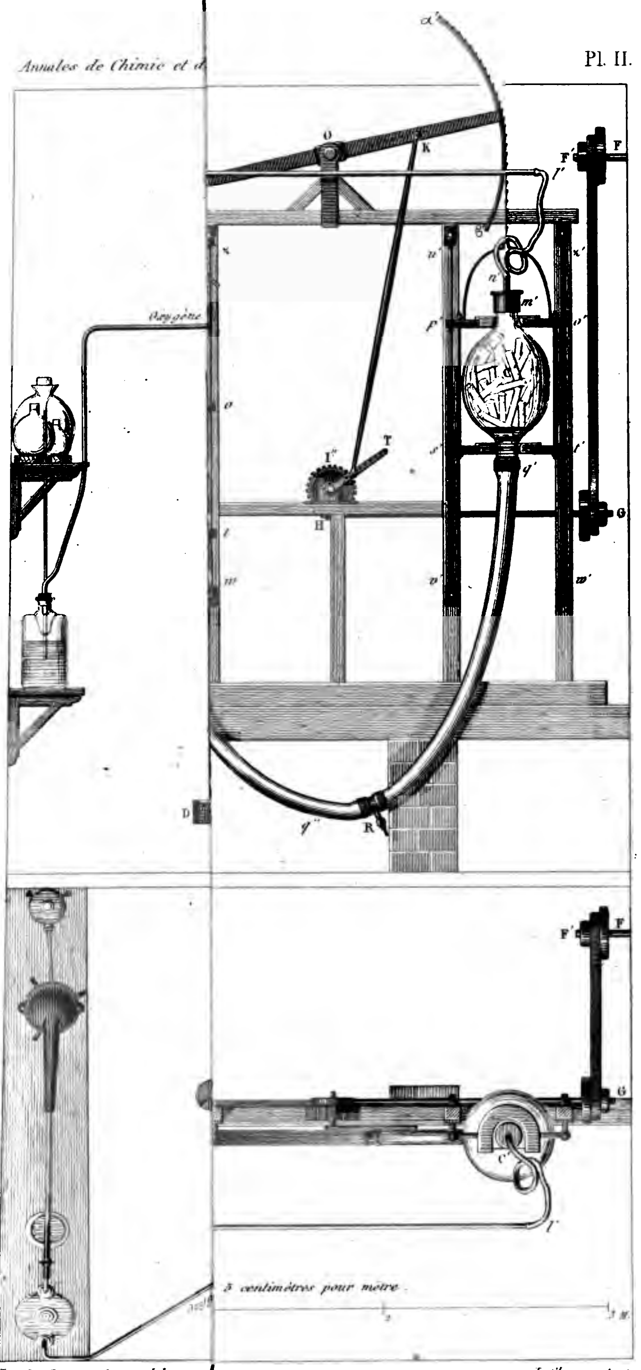
Pl. VII. — Sur quelques faits relatifs à l'analyse spectrale. — Sur la décharge des bouteilles de Leyde.

FIN DE LA TABLE DU TOME SOIXANTE-NEUVIÈME ET DERNIER DE LA TROISIÈME SÉRIE.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.


Note sur le Microscope polarisant de Norremberg, par M. Bertin.
N
M
L
E
P
G
m
m'
n
n'
6.
13.
20.
3.

Dulos sc.



Lachechauer ad nat. del.

L. Chaumont sc.

Annales de Chimie et de Physique, 3e Série, Tome LXIX. (Octobre 1863).

Pl. III.

Fig. 3.

S

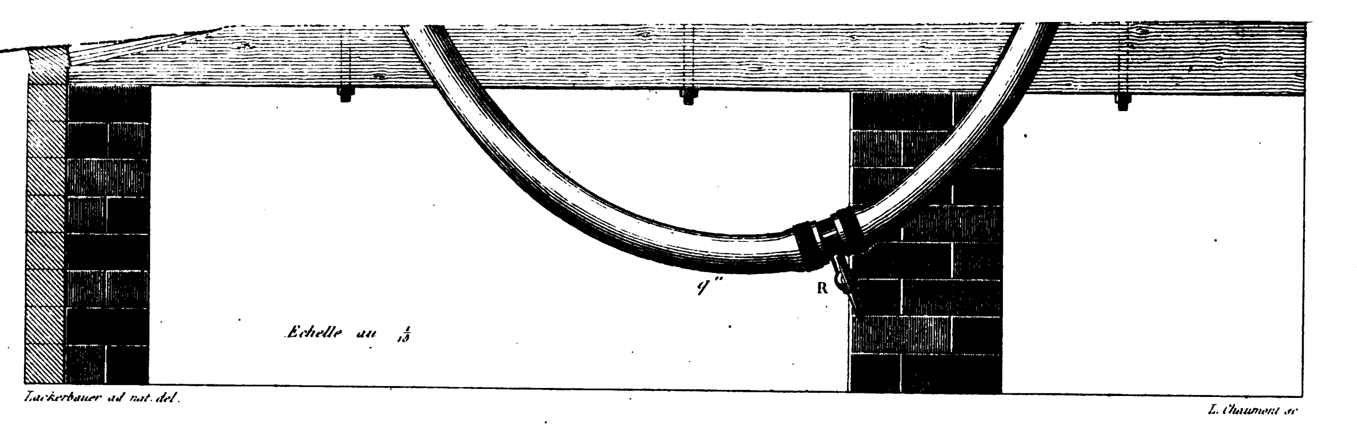
S

Lackerbauer del.

L. Chaumont sc.

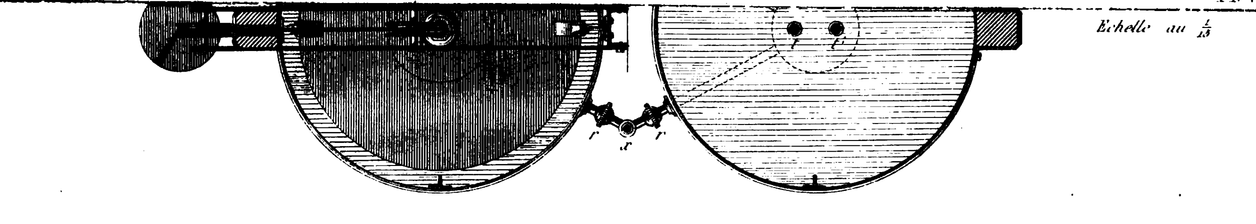
RECHERCHES SUR LA RESPIRATION,

par J. Reiset.



RECHERCHES SUR LA RESPIRATION,

par J. Reiset.

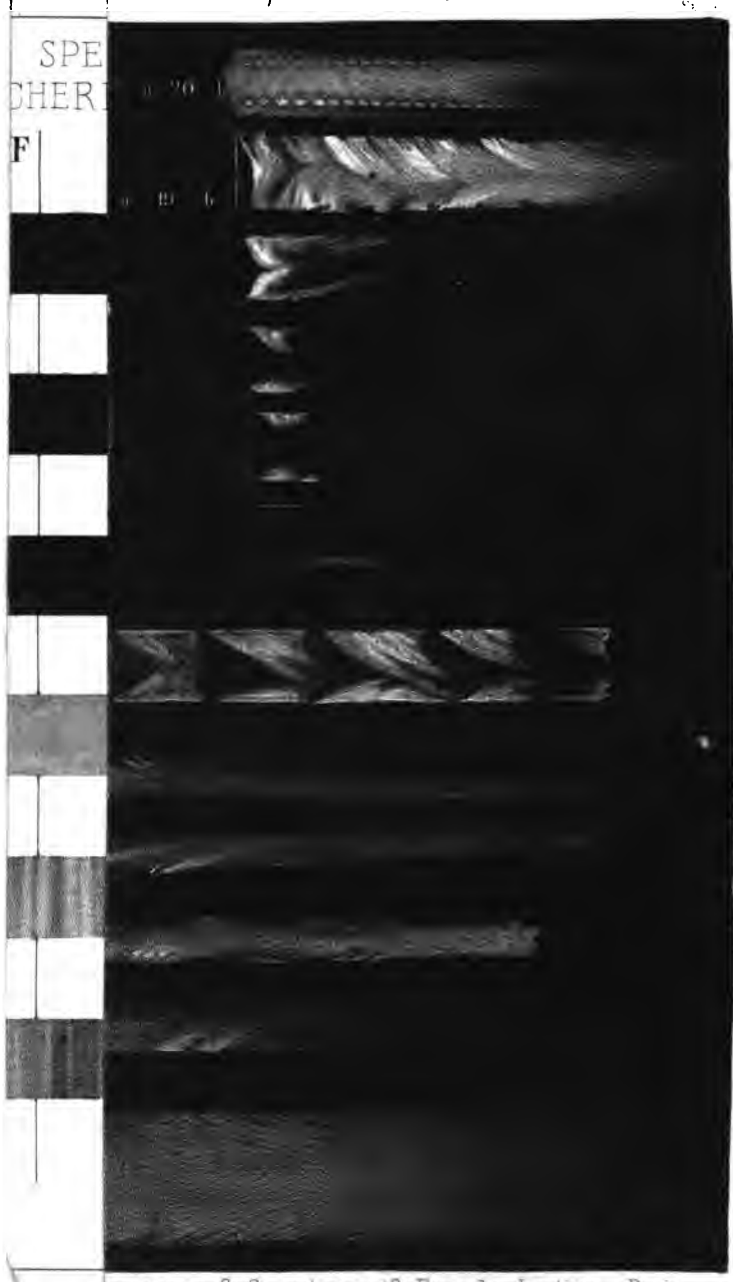


Lackerbauer ad nat. del. *L. Chaumont sc.*

RECHERCHES SUR LA RESPIRATION.

par J. Reiset.

RIE, DE LEYDE, PAR M. FEDDERSEN.



oussaux & Grandjean, 12, Rue du Jardinet, Paris.